

**ESR- UND LUMINESZENZSPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN MONO- UND
DIAZAPHENANTHRENE IM TRIPLETTZUSTAND**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf**

vorgelegt von
Ralf Schaaf
aus Solingen

Düsseldorf 1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533910_0001

ESR- UND LUMINESZENZSPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN MONO- UND DIAZAPHEN-
ANTHRENE IM TRIPLETTZUSTAND

Inauguraldissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf



vorgelegt von

Ralf Schaaf
aus Solingen

Düsseldorf

1979



Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1979

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Schmidtke

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1976 bis März 1979 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Prof. Dr. H. -H. Perkampus durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. -H. Perkampus möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse am Fortgang der Untersuchungen und für seine Diskussionsbereitschaft herzlich danken.

INHALT

1	EINLEITUNG	4
1.1	Historischer Überblick	4
1.2	Problemstellung	6
1.3	Untersuchte Verbindungen	7
2	TRIPLETT-ESR-SPEKTROSKOPIE	9
2.1	Magnetische Resonanz im Triplettzustand	9
2.1.1	Der Triplettzustand	9
2.1.2	Der ZEEMAN-Effekt	12
2.1.3	Die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen	13
2.1.4	ESR-Spektren von Molekülen im Triplettzustand	21
2.2	Durchführung der Messungen	29
2.2.1	Apparativer Aufbau	29
2.2.2	Probenvorbereitung	30
2.2.3	Messung der Nullfeldaufspaltungsparameter	31
2.2.4	Photokinetische Messungen	32
2.2.5	Messung der An- und Abklingzeiten	32
2.2.6	Messung der Signalintensität zum Vergleich mit Phosphoreszenzdaten	32
2.3	Auswertung der Ergebnisse	33
2.3.1	Zuordnung der stationären Resonanzfelder - Magnetophotoselektion	33
2.3.2	Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter	35
2.3.3	Quantitative Messungen	39
2.4	Diskussion der Ergebnisse	43
2.4.1	Abschätzung der Nullfeldaufspaltungsparameter	43
2.4.2	Die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E	47
2.4.3	Einfluß von $n\pi^*$ -Konfigurationen auf die Nullfeldaufspaltung	50

3	LUMINESZENZSPEKTROSKOPIE	53
3. 1	Photophysikalische Prozesse an aromatischen Molekülen	53
3. 1. 1	Übergänge	53
3. 1. 2	Übergangswahrscheinlichkeit und -geschwindigkeit, Spin-Bahn-Kopplung	56
3. 1. 3	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die strahlende und strahlungslose Desaktivierung des Triplettzustands	60
3. 2	Durchführung der Messungen	63
3. 2. 1	Optischer Aufbau	63
3. 2. 2	Probenvorbereitung	63
3. 2. 3	Signalverarbeitung	64
3. 2. 4	Messung der Phosphoreszenzintensität	64
3. 2. 5	Messung der An- und Abklingzeiten	64
3. 2. 6	Aufnahme der Lumineszenzspektren in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer	65
3. 3	Auswertung der Meßergebnisse	67
3. 3	Auswertung der Meßergebnisse	67
3. 4	Diskussion der Meßergebnisse	69
3. 4. 1	Lumineszenzspektren	69
3. 4. 2	Strahlungslose Desaktivierung	73
3. 4. 3	Sonderfall 5, 6-DAP	77
4	SENSIBILISIERTE PHOTOCHEMISCHE ZERSETZUNG	79
4. 1	Überblick und Problemstellung	79
4. 2	Diskussion der Meßergebnisse	85
4. 2. 1	Kinetik der photosensibilisierten Lösungsmittelzersetzung	85
4. 2. 2	Abschätzung der Größenordnung der Energieübertragungsgeschwindigkeit	94
4. 2. 3	Die Geschwindigkeitskonstante der Teilreaktion $^3M^* + LM \rightarrow M + LM^*$	101
4. 2. 4	Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen	103
4. 2. 5	Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen zur sensibilisierten photochemischen Lösungsmittelzersetzung	105
4. 2. 6	Zusammenfassende Interpretation der sensibilisierten photochemischen Lösungsmittelzersetzung	110

5	ZUSAMMENFASSUNG	114
6	ANHANG	116
6.1	Literaturverzeichnis	116
6.1.1	Literatur zum Abschnitt 1 (Einleitung)	
6.1.2	Magnetische Resonanz im Triplettzustand – Grundlegende Arbeiten und Übersichtsartikel	117
6.1.3	Berechnung von Nullfeldaufspaltungsparametern	118
6.1.4	Nullfeldaufspaltungsparameter von Aromaten im Triplettzustand	119
6.1.5	Lumineszenz	121
6.1.6	Sensibilisierte photochemische Zersetzung des Lösungsmittels	123
6.2	Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen	126
6.3	Verzeichnis der Abbildungen	128
6.4	Verzeichnis der Tabellen	129

1 EINLEITUNG

1.1 Historischer Überblick

Auf der Suche nach dem Stein der Weisen gelang im Jahre 1602 dem Schuhmacher und Alchimisten VINCENZO CASCIAROLO in Bologna die Herstellung eines Stoffes, der nach vorheriger Bestrahlung durch die Sonne im Dunkeln ein eigentümliches Leuchten zeigte.

Von diesem Augenblick an beschäftigte sich die Naturwissenschaft mit Erscheinungen, die wir heute dem angeregten Zustand der Materie zuschreiben.

Im Verlauf des siebzehnten und des achtzehnten Jahrhunderts wurden zahlreiche weitere Stoffe entdeckt, die ebenfalls in der Lage waren, ohne Temperaturerhöhung zu leuchten. Man bezeichnete diese Eigenschaft allgemein als Phosphoreszenz.

Ein Wendepunkt der Entwicklung war die Entdeckung der Fluoreszenz durch STOKES im Jahre 1852. Für beide Erscheinungen führte WIEDEMANN 1888 den Begriff der Lumineszenz ein und vollzog auch die längst fällige Unterscheidung zwischen Photolumineszenz und Chemilumineszenz. Gleichzeitig beschrieb er erstmalig die Phosphoreszenz organischer Verbindungen (15).

Die von WIEDEMANN vorgeschlagene Klassifizierung setzte sich schnell durch; die Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz war jedoch nach wie vor rein anschaulicher Art: Als Fluoreszenz wurden diejenigen Lumineszenzerscheinungen bezeichnet, die nur während der Bestrahlung durch das Anregungslicht beobachtet werden konnten. Bei einem langsamen Abklingen der Leuchterscheinung sprach man von Phosphoreszenz.

Erst die Entwicklung der Quantenmechanik brachte neue entscheidende Ansatzpunkte für eine weitergehende Interpretation. 1935 machte JABŁOŃSKI (2) einen instabilen angeregten Elektronenzustand für die Fluoreszenz und einen etwas tiefer liegenden metastabilen Zustand für die Phosphoreszenz verantwortlich, konnte jedoch über die Natur dieser Zustände noch keine weiteren Aussagen machen.

Sechs Jahre später wurde von LEWIS, LIPKIN und MAGEL zum ersten Mal die Vermutung geäußert, die Phosphoreszenzemission aromatischer Moleküle könnte von einem angeregten elektronischen Triplettzustand ausgehen (3).

Wegen seiner beiden ungepaarten Elektronen sollte ein Molekül in diesem Zustand ein paramagnetisches Moment besitzen. Ein entsprechender photomagnetischer Effekt konnte 1948 nachgewiesen werden und brachte so eine entscheidende experimentelle Bestätigung der Triplett-Theorie.

1945 war von SAWOISKI die Methode der Elektronenspinresonanz (ESR) entwickelt worden. Von einer Beobachtung der magnetischen Resonanz von Molekülen im phosphoreszierenden Zustand erhoffte man sich in der Folgezeit die endgültige Bestätigung der Triplett-Theorie und darüber hinaus weitergehende Aussagen über die Natur dieses Zustands.

Wegen der noch nicht ausreichenden Empfindlichkeit der Geräte und der ausgeprägten Anisotropie der magnetischen Resonanz im Triplettzustand waren lange Zeit alle Bemühungen in dieser Richtung erfolglos. Erst im Jahre 1958 gelang HUTCHISON UND MANGUM die Beobachtung von ESR-Spektren von optisch angeregtem Naphthalin in einem Duren-Einkristall (21).

Mit diesen experimentellen Ergebnissen ließ sich das phosphoreszierende Niveau aromatischer Verbindungen widerspruchsfrei als Triplettzustand interpretieren.

Kurze Zeit später gelang DE GROOT und VANDERWAALS die Beobachtung von Triplett-ESR-Spektren in glasig erstarrten Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur. (18). Diese Methode ist experimentell wesentlich einfacher als die Messung an orientierten Einkristallen.

Gegenüber der Phosphoreszenzspektroskopie liefert die Triplett-ESR-Spektroskopie wesentlich detailliertere Angaben über die Natur eines Moleküls im Triplettzustand. Darüberhinaus ist auch eine verhältnismäßig genaue Bestimmung der Triplettkonzentration möglich, was besonders für die Reaktionskinetik von Bedeutung ist.

Im Laufe der Zeit hat sich die Beobachtung der magnetischen Resonanz im Triplettzustand zu einer wichtigen Informationsquelle bei der Erforschung der angeregten Zustände der Materie entwickelt – nicht nur neben den optischen Methoden, sondern auch in Verbindung mit ihnen.

1. 2 P r o b l e m s t e l l u n g

Phenanthren sowie die heteroanalogen Monoazaphenanthrene und Diazaphenanthrene sind in der Vergangenheit von PERKAMPUS und Mitarbeitern mit verschiedenen molekülspektroskopischen Methoden untersucht worden (5-13).

Besonders im Vergleich zu den Ergebnissen der bisherigen lumineszenzspektroskopischen Arbeiten über diese Verbindungsklasse erschien es angebracht, über die magnetische Resonanz im Triplettzustand weitere Einblicke in die Natur des Triplettzustands und das photophysikalische Verhalten dieser Verbindungen zu erhalten.

Mit Hilfe der Messung der Nullfeldaufspaltungsparameter sollten besonders Aussagen über die Elektronenverteilung im Triplettzustand möglich sein.

Durch Vergleich zwischen ESR-Intensität und Phosphoreszenzintensität lassen sich photophysikalische Daten gewinnen, besonders über das Verhältnis zwischen strahlender und strahlungsloser Desaktivierung des Triplettzustands.

Zusätzlich boten sich Bezüge zur Photochemie an:

Aromatische Moleküle sensibilisieren die photochemische Zersetzung von Lösungsmitteln. Diese Sensibilisierung verläuft über den Triplettzustand des gelösten Aromaten.

Die ESR-Spektroskopie ist zur Untersuchung solcher photochemischer Vorgänge besonders geeignet, weil man mit ihr in der Lage ist, sowohl die Triplettkonzentration als auch die Konzentration der Radikale zu messen, die bei der Lösungsmittelzerersetzung entstehen.

Die photochemische sensibilisierte Lösungsmittelzerersetzung ist besonders dadurch von Interesse, weil eine genauere Kenntnis der entscheidenden Mechanismen auch für die Klärung anwendungsbezogener Probleme wichtig ist - wie z. B. die photosensibilisierende Wirkung einiger Pharmazeutika auf die Haut.

1.3 Untersuchte Verbindungen

Zusammen mit der Stammverbindung umfaßt die gesamte Gruppe der Mono- und Diazaphenanthrene 31 verschiedene Verbindungen.

27 Vertreter dieser Verbindungsklasse konnten im Rahmen dieser Arbeit vermessen werden.

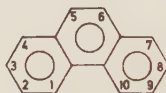
Die fehlenden 4 Diazaphenanthrene sind – bis auf 2, 4-DAP – noch gar nicht oder in nicht ausreichender Menge dargestellt worden.

In der Tabelle 1.1 sind alle Verbindungen aufgeführt.

Der Einheitlichkeit halber werden alle Verbindungen als stickstoff-analoge Phenanthrene bezeichnet. Die Bezifferung der Zentren richtet sich nach der IUPAC-Nomenklatur.

Die meisten Verbindungen wurden in diesem Institut durch photochemische Cyclisierung der entsprechenden Diazastilbene hergestellt. Bei den anderen Verbindungen ist der Ursprung ebenfalls in der Tabelle angegeben.

Für die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse ist es notwendig, die Verbindungen in Gruppen zusammenzufassen. Diese Klassifizierung ergibt sich zunächst aus der Struktur, ist jedoch auch durch unterschiedliche Eigenschaften der verschiedenen Gruppen gerechtfertigt.



Phenanthren

Merck

Monoazaphenanthrene

1-MAP	Benzo[h]chinolin	Rütgerswerke
2-MAP	Benzo[h]isochinolin	Rütgerswerke
3-MAP	Benzo[f]isochinolin	Rütgerswerke
4-MAP	Benzo[f]chinolin	Rütgerswerke
5-MAP	Phenanthridin	Rütgerswerke

Phenanthroline

1, 7-DAP	m-Phenanthrolin	(8)
1, 8-DAP		(8)
1, 9-DAP		(8)
1, 10-DAP	o-Phenanthrolin	Merck
2, 7-DAP		(8)
2, 8-DAP		(8)
2, 9-DAP		(8)
3, 7-DAP		(8)
3, 8-DAP		(8)
4, 7-DAP	p-Phenanthrolin	(8)

Benzonaphthyridine

1, 5-DAP	Benzo[c]-1, 5-naphthyridin	(6)
1, 6-DAP	Benzo[h]-1, 6-naphthyridin	(4, 14)
2, 5-DAP	Benzo[c]-1, 6-naphthyridin	(6)
2, 6-DAP	Benzo[c]-2, 6-naphthyridin	(6)
4, 5-DAP	Benzo[c]-1, 8-naphthyridin	(4, 14)
4, 6-DAP	Benzo[f]-1, 7-naphthyridin	(6)

Diazaphenanthrene mit einem Diazinring

1, 3-DAP	Benzo[h]chinazolin	(7)
1, 4-DAP	Benzo[f]chinoxalin	(7)
2, 3-DAP	Benzo[f]phthalazin	(7)
3, 4-DAP	Benzo[f]cinnolin	(7)

5, 6-DAP	Benzo[c]cinnolin	Merck
----------	------------------	-------

Tabelle 1.1: Behandelte Verbindungen, Bezeichnung, Herkunft

2 TRIPLETT-ESR-SPEKTROSKOPIE

2.1 Magnetische Resonanz im Triplettzustand

2.1.1 Der Triplettzustand

Die Mehrelektronenwellenfunktion Ψ ist von Spinvariablen und Ortsvariablen abhängig.

Die Funktion läßt sich in einen ortsabhängigen und einen spinabhängigen Teil aufspalten, wobei jedoch die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt wird.

$$^{2S+1}\Psi_k^{M_S} = \Phi_k ^{2S+1}\Theta^{M_S} \quad (2.2)$$

Die Spinfunktion Θ wird durch die Multiplizität $2S+1$ und durch die magnetische Quantenzahl M_S charakterisiert, die Ortsfunktion Φ durch die Zahl k , die den Elektronenanregungszustand angibt.

Die Energie elektronisch angeregter Zustände gegenüber dem Grundzustand wird durch die Elektronen in vollbesetzten Orbitalen kaum beeinflusst, sondern wird im wesentlichen durch die Elektronen bestimmt, die sich in halbbesetzten Orbitalen befinden.

Es reicht daher aus, die Wellenfunktion der beiden energiereichsten Elektronen zu betrachten (25).

$$^{2S+1}\Psi_k^{M_S}(1,2) \quad (2.3)$$

Eine derartige Zweielektronenwellenfunktion läßt sich ebenfalls als Produkt einer Ortsfunktion und einer Spinfunktion darstellen:

$$^{2S+1}\Psi_k^{M_S}(1,2) = \Phi_k(1,2) \ ^3\Theta^{M_S}(1,2) \quad (2.4)$$

Die Ortsfunktion kann entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Elektronenkoordinaten sein:

$$\phi_k^{\text{sym}}(1,2) = \phi_k^{\text{sym}}(2,1) \quad (2.5)$$

$$\phi_k^{\text{anti}}(1,2) = -\phi_k^{\text{anti}}(2,1) \quad (2.6)$$

Die Gesamtwellenfunktion muß jedoch immer antisymmetrisch sein (PAULI-Prinzip).

Daher kann eine symmetrische Ortsfunktion nur mit einer antisymmetrischen Spinfunktion und eine antisymmetrische Ortsfunktion nur mit einer symmetrischen Spinfunktion kombiniert werden.

Die Funktionen α und β beschreiben die beiden möglichen Spin-zustände eines Elektrons $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Aus ihnen und den Ortsfunktionen (2.5) und (2.6) lassen sich unter Berücksichtigung des PAULI-Prinzips vier linear unabhängige Kombinationen bilden:

$2S+1 \psi_k^{M_S}$	M_S	S
$\phi_k^{\text{sym}}(1,2) \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$	0	0
$\phi_k^{\text{anti}}(1,2) \cdot \alpha(1)\alpha(2)$	1	1
$\phi_k^{\text{anti}}(1,2) \cdot [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$	0	1
$\phi_k^{\text{anti}}(1,2) \cdot \beta(1)\beta(2)$	-1	1

(2.7)

Berücksichtigt man lediglich COULOMB - Wechselwirkungen der beiden Elektronen, so hängt die Energie der Zustände von der jeweiligen Ortsfunktion allein ab - nicht jedoch von der Spinfunktion.

Drei dieser Wellenfunktionen besitzen eine gemeinsame antisymmetrische Ortsfunktion. Sie sind daher energetisch entartet. Die zugehörigen Spinfunktionen sind symmetrisch - anschaulich betrachtet haben beiden Elektronen gleichgerichteten Spin. Die Gesamtspinquantenzahl ist 1. Diese drei Wellenfunktionen

beschreiben den Triplettzustand.

Der Singulettzustand wird durch die Kombination mit der antisymmetrischen Spinfunktion dargestellt und ist nur einfach entartet.

Beschränkt man sich in der Betrachtung auf den Triplettzustand, so läßt sich jeder mögliche Spinzustand als Vektor in einem dreidimensionalen Raum beschreiben.

Die Basisvektoren dieses Raums entsprechen den Spinfunktionen der drei Triplettwellenfunktionen (2.7), wobei der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ zur Normierung dient:

$$\begin{aligned} {}^3\theta^1 &= \alpha(1) \alpha(2) \\ {}^3\theta^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)] \\ {}^3\theta^{-1} &= \beta(1) \beta(2) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Die Energieunterschiede zwischen dem Grundzustand und den angeregten Singulett- und Triplett-niveaus liegen in der Größenordnung von mehreren 10.000 cm^{-1} und fallen somit in den Bereich der optischen Spektroskopie.

Die ESR-Spektroskopie arbeitet im Mikrowellenbereich; die Energie der Strahlung liegt bei wenigen Zehntel Wellenzahlen. Aus diesem Grunde ist diese Methode geeignet, Energieunterschiede zu messen, die weit unterhalb der Auflösungsgrenze optischer Methoden liegen.

Grundlage der ESR-Spektroskopie optisch angeregter Moleküle im Triplettzustand ist die Tatsache, daß die Entartung der Triplett-niveaus aufgehoben sein kann.

Als Ursache hierfür kommen im wesentlichen zwei Effekte in Frage:

- Wechselwirkung zwischen einem äußeren Magnetfeld und dem Elektronenspin (ZEEMAN-Effekt)
- Wechselwirkung der Elektronenspins untereinander

2.1.2 Der ZEEMAN-Effekt

Unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfelds spalten die drei entarteten Komponenten des Triplett-niveaus auf.

Die Ursache ist eine Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Elektronenspins und dem äußeren Magnetfeld.

Diese Wechselwirkung läßt durch einen entsprechenden Operator $\hat{H}_Z$ bzw. durch dessen Eigenwerte beschreiben:

$$\hat{H}_Z = g \mu_B B \hat{S} \quad (2.9)$$

$$W_1 = g \mu_B B$$

$$W_0 = 0 \quad (2.10)$$

$$W_{-1} = -g \mu_B B$$

Die Größe der ZEEMAN-Aufspaltung ist dem äußeren Feld B proportional. $\hat{S}$ ist ein Vektoroperator, der den Gesamtspin der beiden Elektronen beschreibt, μ_B ist das BOHR-Magneton.

Der LANDÉ-Faktor g hat für ein freies Elektron den Wert 2,002319. Liegt eine meßbare Kopplung zwischen Spinmoment und Bahndrehmoment vor, so muß g als Tensor angegeben werden, der sich durch Wahl geeigneter Achsen diagonalisieren läßt:

$$g = \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Die Abbildung 2.1 zeigt das Termschema für die drei Triplett-niveaus in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld.

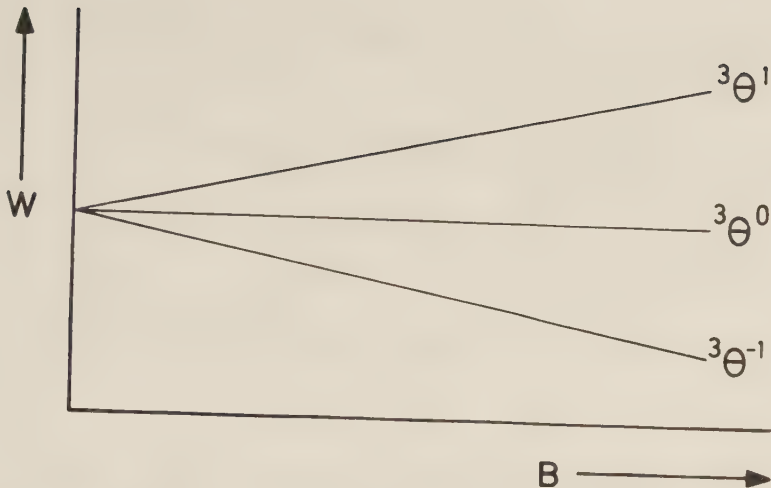


Abbildung 2.1

ZEEMAN-Aufspaltung in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld B

Der ZEEMAN-Effekt bildet die Grundlage der ESR-Spektroskopie. Die Entartung der einzelnen ZEEMAN-Niveaus wird durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben. Durch Einstrahlung von Mikrowellen lassen sich Übergänge induzieren und beobachten.

2.1.3 Die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen

Der ZEEMAN-Effekt führt nur in Anwesenheit eines äußeren Magnetfelds zu einer Aufhebung der Entartung der Triplettniveaus. Bei einer Vielzahl von Verbindungen läßt sich jedoch auch ohne äußeres Magnetfeld eine Aufspaltung der Triplettniveaus beobachten.

Diese Nullfeldaufspaltung (zfs = zero field splitting) liegt bei aromatischen Verbindungen in der Größenord-

nung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ und ist daher gegenüber der ZEEMAN-Aufspaltung, die bei den meisten ESR-Spektrometern $0,3 \text{ cm}^{-1}$ erreicht, nicht zu vernachlässigen.

Ursache für die Aufhebung der Entartung ist eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der beiden ungepaarten Elektronen.

Für diese Wechselwirkung läßt sich folgender Operator angeben (2.2):

$$\hat{H}_S = g^2 \mu_B^2 r^{-5} (r^2 (\hat{S}_1 \hat{S}_2) - 3 (r \hat{S}_1) (r \hat{S}_2)) \quad (2.12)$$

Hierbei stellt r den Abstandsvektor zwischen den beiden Elektronen dar. $\hat{S}_1$ und $\hat{S}_2$ sind Vektoroperatoren des Spins der einzelnen Elektronen.

Die möglichen Meßwerte - die Erwartungswerte - ergeben sich aus dem inneren Produkt des Operators mit der vollständigen Tripletwellenfunktion.

$$\langle {}^3\Psi_k | \hat{H}_S | {}^3\Psi_k \rangle \quad (2.13)$$

Da die Gleichung (2.12) den Abstand der beiden Elektronen enthält, wirkt der Operator $\hat{H}_S$ auch auf die Ortsfunktion und nicht nur wie der Operator der ZEEMAN-Wechselwirkung (2.9) auf die Spinfunktion.

Die Ortsfunktionen aller drei Tripletzustände sind identisch. Da die Gesamtwellenfunktion als Produkt aus Ortsfunktion und Spinfunktion geschrieben werden kann, ist es möglich, den Operator so umzuformen, daß er die gemeinsame Ortsfunktion in Form von Mittelwerten bereits enthält.

Dies ist von ABRAGAM und PRYCE (16) durchgeführt worden und ergibt einen neuen Operator $\hat{H}_{SS}$, der nur auf den Spinteil der Tripletwellenfunktion angewendet wird:

$$\langle {}^3\Theta | \hat{H}_{SS}(\Phi_k) | {}^3\Theta \rangle \quad (2.14)$$

Der Operator hat folgende Gestalt:

$$\hat{H}_{SS} = X \hat{S}_x^2 + Y \hat{S}_y^2 + Z \hat{S}_z^2 \quad (2.15)$$

$\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ und $\hat{S}_z$ sind die Komponenten des Zweielektronenspinoperators $\hat{S}$.

X, Y und Z stellen die Mittelwerte aus der Ortsfunktion dar. Sie werden als Nullfeldaufspaltungsparameter bezeichnet.

$$\begin{aligned} X &= \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{r^2 - 3r_x^2}{r^5} \right\rangle \\ Y &= \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{r^2 - 3r_y^2}{r^5} \right\rangle \\ Z &= \frac{1}{2} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{r^2 - 3r_z^2}{r^5} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.16)$$

r_x , r_y und r_z sind die Komponenten des Abstandsvektors r .

X, Y und Z sind nicht voneinander unabhängig:

$$X + Y + Z = 0 \quad (2.17)$$

Das Koordinatensystem, in dem r und $\hat{S}$ in Komponenten zerlegt werden, muß so gewählt werden, daß es die Operatormatrix diagonalisiert.

Es wird als das System der magnetischen Hauptachsen eines Moleküls bezeichnet.

Nur bei Molekülen hoher Symmetrie lassen sich die magnetischen Hauptachsen aus der Geometrie ermitteln, bei Molekülen niedriger Symmetrie – wie z. B. viele Heteroaromaten – stimmen die magnetischen Achsen nicht mit den geometrischen Molekülachsen überein.

Die π -Elektronen eines aromatischen Systems halten sich überwiegend in einem Raum auf, der eine vergleichsweise geringe Ausdehnung senkrecht zur Molekülebene hat. Die Elektronenverteilung ist weitgehend planar.

Aus diesem Grunde stimmen magnetische und geometrische z-Achse recht gut überein, während bei x- und y-Achse größere Abweichungen die Regel sind.

Die Abbildung 2.2 verdeutlicht diesen Sachverhalt:

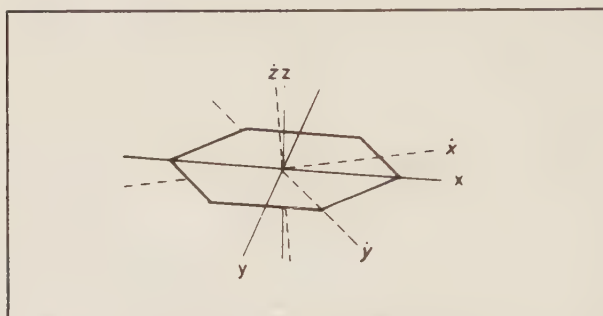


Abbildung 2.2

Geometrisches und magnetisches Koordinatensystem (gestrichelt)

In der Basis (2.8) ergibt sich für den Operator $\hat{H}_{SS}$ folgende Matrixdarstellung (22) :

$$\hat{H}_{SS} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(X+Y)-Z & 0 & \frac{1}{2}(X+Y) \\ 0 & -(X+Y) & 0 \\ \frac{1}{2}(Y+X) & 0 & -\frac{1}{2}(X+Y)-Z \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Die zugehörigen Eigenwerte sind:

$$\begin{aligned} W_x &= X \\ W_y &= Y \\ W_z &= Z \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die Nullfeldaufspaltungsparameter X, Y und Z geben somit unmittelbar die Größe der Aufspaltung des Triplett-niveaus durch Spin - Wechselwirkung an.

Da diese Größen nicht voneinander unabhängig sind, läßt sich die Nullfeldaufspaltung auch mit zwei Parametern beschreiben.

Gebräuchlich ist eine Darstellung des Operators $\hat{H}_{SS}$ in der folgenden Weise (24):

$$\hat{H}_{SS} = E (\hat{S}_x - \hat{S}_y) + D (\hat{S}_z - \frac{1}{3} \hat{S}) \quad (2.20)$$

Die neuen Nullfeldaufspaltungsparameter D und E ergeben sich aus X, Y und Z :

$$D = -\frac{3}{2} Z = \frac{3}{4} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{r^2 - 3 r_z^2}{r^5} \right\rangle \quad (2.21)$$

$$E = \frac{1}{2} (X - Y) = \frac{3}{4} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{r_y^2 - r_x^2}{r^5} \right\rangle \quad (2.22)$$

Die Operatormatrix hat in der Basis (2.8) folgende Gestalt:

$$\hat{H}_{SS} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}D & 0 & E \\ 0 & -\frac{2}{3}D & 0 \\ E & 0 & \frac{1}{3}D \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Die Eigenwerte sind:

$$\begin{aligned} W_x &= \frac{1}{3} D + E \\ W_y &= \frac{1}{3} D - E \\ W_z &= -\frac{2}{3} D \end{aligned} \quad (2.23)$$

Das Termschema in der Abbildung 2.3 stellt den Zusammenhang zwischen Eigenwerten und Nullfeldaufspaltungsparametern graphisch dar.

D und E geben die Aufspaltung der Triplett-niveaus so wieder, daß $2E$ den Abstand zwischen zwei Niveaus beschreibt, während D dem Energieunterschied zwischen dem dritten Term und dem Mittelwert der beiden anderen entspricht.

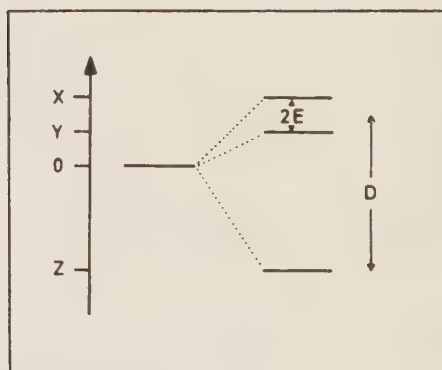


Abbildung 2.3
Nullfeldaufspaltung eines Triplett-niveaus

D und E sind Mittelwerte der Ortsfunktion des Triplettzustands. Kann man die Nullfeldaufspaltung durch Messung ermitteln, so sind über die Parameter Aussagen über die räumliche Verteilung der

beiden Elektronen möglich.

Wegen der weitgehend planaren Elektronenverteilung bei Aromaten hat der Wechselwirkungsvektor, der die beiden ungepaarten Elektronen verbindet, meist nur eine sehr kleine z-Komponente senkrecht zur Molekülebene. Es ist in erster Näherung möglich, r_z gegenüber r zu vernachlässigen.

Anstelle von Gleichung (2.21) ergibt sich dann:

$$D \sim \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (2.24)$$

Demnach wird D bei Aromaten im wesentlichen durch den über die gesamte Ortsfunktion gemittelten Abstand r der beiden ungepaarten Elektronen bestimmt.

Je weiter die räumliche Ausdehnung des π -Elektronensystems ist, desto größer ist der mittlere Abstand der beiden Elektronen und desto kleiner ist der Nullfeldaufspaltungsparameter D .

E ist in seiner Größe entscheidend von der Verteilung der beiden ungepaarten Elektronen in der Molekülebene abhängig.

Ist die Verteilung zentrosymmetrisch, so muß E null werden.

Je mehr die Zentrosymmetrie in der Molekülebene gestört wird, desto größer wird E .

Der Vergleich zwischen unterschiedlichen Aromaten wird allerdings erschwert, da nach Gleichung (2.22) E einen Quotienten darstellt, dessen Zähler von der Symmetrie der Elektronenverteilung in der Molekülebene abhängt, während der Nenner den mittleren Abstand der beiden Elektronen beschreibt.

Zähler und Nenner können sich auf unterschiedliche Weise ändern, so daß die vergleichende Interpretation von E -Werten auf Schwierigkeiten stößt.

In der Tabelle 2.1 sind einige aromatische Verbindungen und ihre Nullfeldaufspaltungsparameter angegeben.

		$\frac{ D }{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{ E }{\text{cm}^{-1}}$
Benzol		0.1519	0.0064
Trimethylbenzol		0.14	0.02
Naphthalin		0.1003	0.0133
Anthracen		0.0727	0.0079
Phenanthren		0.1053	0.0467
Pyren		0.0657	0.0316
Coronen		0.0522	0.0000
Acridinorange		0.0393	0.0075

Tabelle 2.1

Nullfeldaufspaltungsparemeter einiger Aromaten (19, 82)

Man erkennt deutlich, daß eine Ausweitung des π -Elektronensystems mit einer Abnahme von D verbunden ist. Im Fall von Benzol und Trimethylbenzol ist E zwar klein, aber doch deutlich von 0 verschieden. Dies läßt darauf schließen, daß im angeregten Zustand die Geometrie gegenüber dem Grundzustand verzerrt ist (65) .

2.1.4 ESR-Spektren von Molekülen im Triplettzustand

Läßt man auf ein Molekül im Triplettzustand ein äußeres Magnetfeld einwirken, so überlagern sich Spin-Spin-Wechselwirkung und ZEEMAN-Wechselwirkung. Die Energie beider Effekte liegt in der gleichen Größenordnung.

Der Operator, der das Verhalten eines Triplett-Moleküls im Magnetfeld beschreibt, setzt sich aus den beiden Operatoren für die Spin-Magnetfeld-Wechselwirkung (Abschnitt 2.1.2) und die Spin-Spin-Wechselwirkung (Abschnitt 2.1.3) zusammen.

$$\begin{aligned}\hat{H}_{SSZ} &= \hat{H}_Z + \hat{H}_{SS} \\ &= g \mu_B B \hat{S}_z + D (\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)\end{aligned}\quad (2.25)$$

Der Operator $\hat{H}_{SSZ}$ hat in der Basis (2.8) folgende Matrixdarstellung (26):

$$\hat{H}_{SSZ} = \begin{pmatrix} -\mu_B B g_{zz} n + \frac{1}{3} D & \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_B B (g_{xx} l - \sqrt{3} g_{yy} m) & E \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_B B (g_{xx} l - \sqrt{3} g_{yy} m) & -\frac{2}{3} D & \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_B B (g_{xx} l - \sqrt{3} g_{yy} m) \\ E & \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_B B (g_{xx} l - \sqrt{3} g_{yy} m) & -\mu_B B g_{zz} n + \frac{1}{3} D \end{pmatrix}\quad (2.26)$$

l , m und n sind die Cosinus der Winkel zwischen den drei magnetischen Hauptachsen des Moleküls und der Richtung des äußeren Magnetfelds.

Die einfache Addition der beiden Operatoren nach Gleichung (2.25) ist jedoch nur möglich, wenn der g -Tensor (2.11) und der Operator der Spin-Spin-Wechselwirkung durch dasselbe Koordinatensystem diagonalisiert werden. Diese Annahme ist bei Aromaten im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt.

Für die Eigenwerte W_1 , W_2 und W_3 des Operators $\hat{H}_{ssz}$ wird von BARANOWSKI (17) folgende Gleichung angegeben:

$$W^3 - pW + q = 0 \quad (2.27)$$

Die Parameter p und q ergeben sich zu:

$$p = \mu_B^2 B^2 (g_{zz}^2 n^2 + g_{xx}^2 l^2 + g_{yy}^2 m^2) + \frac{1}{3} D^2 \cdot E^2 \quad (2.28)$$

$$q = \mu_B^2 B^2 \left(\frac{1}{3} D (g_{xx}^2 l^2 + g_{yy}^2 m^2 - 2g_{zz}^2 n^2) - E (g_{xx}^2 l^2 - g_{yy}^2 m^2) \right) + \frac{2}{27} D^3 - \frac{2}{3} D E^2$$

Diese Energieeigenwerte beschreiben die Aufspaltungen des Triplettniveaus in einem Magnetfeld unter Berücksichtigung der Spin-Spin-Wechselwirkung der beiden Elektronen untereinander.

Sie sind abhängig von der Stärke des äußeren Magnetfeldes und von der Orientierung des Moleküls im Raum.

Ist ein Molekül so angeordnet, daß eine seiner magnetischen Hauptachsen dem äußeren Feld parallel ist, so liegt eine kanonische Orientierung vor.

Für alle drei möglichen kanonischen Orientierungen vereinfacht sich die Operatormatrix (2.26) erheblich, da von den drei Richtungscosinus l, m, n immer zwei null und der dritte 1 werden.

Die Abbildung 2.4 stellt ein Termschema in Abhängigkeit von der Feldstärke für eine bestimmte Orientierung dar;

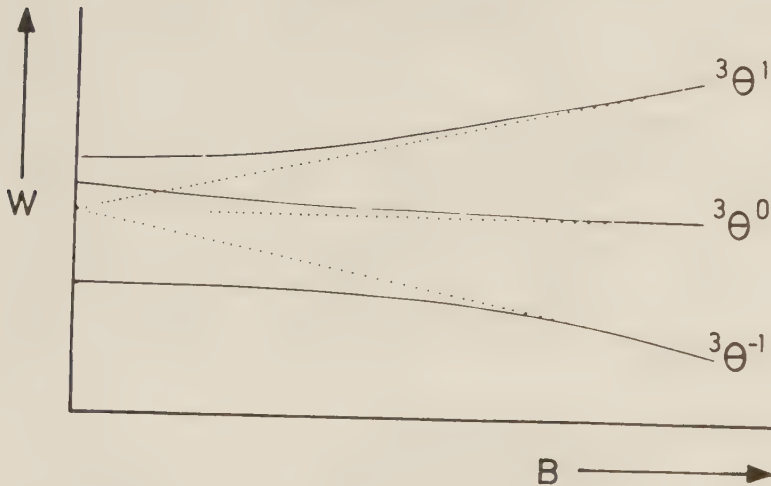


Abbildung 2.4

Aufspaltung des Triplett-niveaus in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld unter Berücksichtigung der Spin-Spin-Wechselwirkung. Die unge störten ZEEMAN-Niveaus sind punktiert wiedergegeben.

Die Abhängigkeit der Aufspaltung von der räumlichen Orientierung des Moleküls für eine bestimmte Feldstärke wird durch das dreidimensionale Termschema in der Abbildung 2.5 dargestellt.

Es zeigt sich, daß der Energieunterschied zwischen den beiden äußeren Niveaus ($M_S = +1$ und $M_S = -1$) nur wenig durch die Lage des Moleküls zum Magnetfeld beeinflusst wird. Die Resonanzenergie des Übergangs zwischen diesen beiden Niveaus ($\Delta M=2$ -Übergang) ist für alle möglichen Orientierungen annähernd gleich.

Bei den zwei anderen möglichen Übergängen ($\Delta M=1$ -Übergänge) ist die Winkelabhängigkeit der Resonanzenergie stark ausgeprägt.

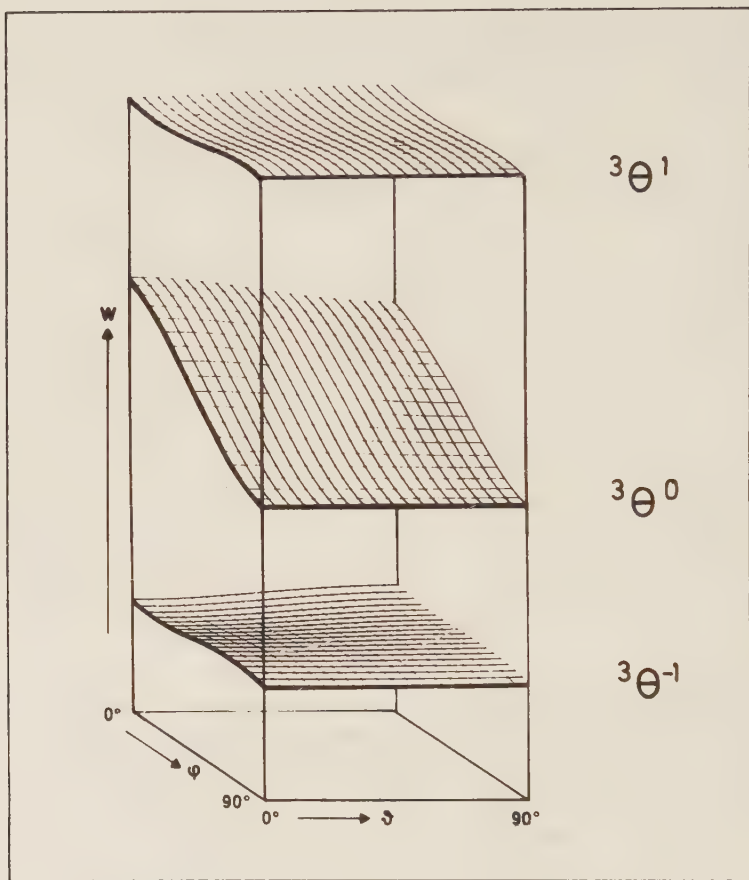


Abbildung 2.5

Lage der Triplett-Terme in Abhängigkeit von der Orientierung des Moleküls zum Magnetfeld. Die Energieeigenwerte wurden für die Nullfeldaufspaltungsparameter des Phenanthrens bei einer konstanten Magnetfeldstärke von 300 mT nach Gleichung (2.27) berechnet.

In glasig erstarrten Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur sind die gelösten Moleküle in keiner Vorzugsrichtung orientiert, d.h. alle möglichen Orientierungen kommen mit der gleichen Häufigkeit vor.

Da die Resonanzenergie für den $\Delta M=2$ -Übergang, kaum von der Orientierung abhängt, erfolgt die Resonanz auch bei statistisch angeordneten Molekülen annähernd bei derselben Feldstärke. Durch die Vielzahl der gleichzeitigen Resonanzvorgänge entsteht ein intensives Signal mit einer Breite von etwa 2 mT (20 G).

Die Energie der $\Delta M=1$ -Übergänge ist hingegen stark anisotrop. Die zugehörigen Resonanzfeldstärken erstrecken sich über einen Bereich von 300 mT (3000 G). Diese Übergänge sind daher oft nur an orientierten Proben meßbar.

Unter günstigen Bedingungen beobachtet man dennoch auch an statistisch orientierten Proben mehrere schwache Signale im Bereich der $\Delta M=1$ -Übergänge.

Wie der Vergleich mit Einkristallmessungen zeigt, handelt es sich hierbei um Übergänge, die den kanonischen Orientierungen entsprechen. (18)

Für jede der drei kanonischen Orientierungen lassen sich die beiden $\Delta M=1$ -Übergänge beobachten. Auch im Bereich des isotropen $\Delta M=2$ -Übergangs heben sich unter bestimmten experimentellen Bedingungen die entsprechenden Übergänge der kanonischen Orientierungen ab.

Ein vollständiges ESR-Spektrum einer Verbindung im Triplettzustand besteht aus 10 Signalen, dem sehr intensiven isotropen $\Delta M=2$ -Signal und neun weiteren schwachen Signalen, von denen je drei den möglichen Übergängen einer kanonischen Orientierung entsprechen.

Die Lage dieser Signale wird als stationäres Resonanzfeld bezeichnet.

Außer von der Anzahl der absorbierenden Moleküle wird die Signalintensität von der Übergangswahrscheinlichkeit P bestimmt, für die gilt (26):

$$P = \sum_{i=x,y,z} \delta_i^2 |\langle {}^3\theta_i | \hat{S}_i | {}^3\theta^k \rangle|^2 \quad j,k = -1,0,1$$

δ ist der Winkel zwischen dem eingestrahnten Mikrowellenfeld

und einer der magnetischen Hauptachsen. Bei den handelsüblichen ESR-Spektrometern ist das Mikrowellenfeld entweder senkrecht oder parallel zum Magnetfeld orientiert. Aufgrund der unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich bei einer Anordnung immer nur ein Teil der 10 möglichen Signale beobachten. Die Tabelle 2.2 gibt die Verhältnisse im einzelnen wieder.

$M_s \leftrightarrow M_s$		Orientierung	Intensität		Bezeichnung
			$\perp$	$\parallel$	
-1	+1	orientierungs-unabhängig	+++	+++	B_o
-1	+1	x $\parallel$ B	0	+	B_x^I
-1	+1	y $\parallel$ B	0	+	B_y^I
-1	+1	z $\parallel$ B	0	+	B_z^I
-1	0	x $\parallel$ B	+	0	B_x^{II}
-1	0	y $\parallel$ B	+	0	B_y^{II}
-1	0	z $\parallel$ B	+	0	B_z^{II}
0	1	x $\parallel$ B	+	0	B_x^{III}
0	1	y $\parallel$ B	+	0	B_y^{III}
0	1	z $\parallel$ B	+	0	B_z^{III}

Tabelle 2.2

Die zehn stationären Resonanzfelder eines Triplett-ESR-Spektrums, Zuordnung zu den Übergängen, Orientierung der beteiligten Moleküle, relative Intensität bei parallelem und senkrechtem Mikrowellenfeld

Aus den gemessenen stationären Resonanzfeldern lassen sich die Nullfeldaufspaltungsparameter berechnen.

Für die kanonischen Orientierungen folgt aus Gleichung (2. 26) :
(2 4)

$$B_x^{\text{III}} = \frac{\sqrt{(2h\nu - 3X)^2 - (Y-Z)^2}}{2 \mu_B g_{xx}} \quad (2. 30)$$

$$B_x^{\text{II}} = \frac{\sqrt{(2h\nu + 3X)^2 - (Y-Z)^2}}{2 \mu_B g_{xx}} \quad (2. 31)$$

$$B_x^{\text{I}} = \frac{\sqrt{h^2\nu^2 - (Y-Z)^2}}{2 \mu_B g_{xx}} \quad (2. 32)$$

Durch cyclisches Vertauschen von X , Y und Z erhält man den Zusammenhang zwischen Resonanzfeldern und Nullfeldaufspaltungsparametern auch für die beiden anderen kanonischen Orientierungen.

Ein einfacher Ausdruck für die Resonanzfeldstärke des orientierungsunabhängigen $\Delta M=2$ -Signals läßt sich nicht angeben.

Es ist jedoch möglich, die Feldstärke zu berechnen, bei der die Funktion

$$B = f(D, E, \vartheta, \varphi) \quad (2. 33)$$

reell wird. Bei dieser Feldstärke tritt bei den ersten Molekülen $\Delta M=2$ -Resonanz auf. Dadurch läßt sich die untere Grenze der zu tieferem Feld weisenden Flanke des $\Delta M=2$ -Signals angeben.
(23 , 24)

$$B_{\min} = \frac{1}{2 \mu_B g} \sqrt{h^2\nu^2 - 4 \left(\frac{D^2}{3} + E^2 \right)} \quad (2. 34)$$

Aus der Lage des isotropen $\Delta M=2$ -Signals (B_0) erhält man somit lediglich den Nullfeldparameter D^* , dessen Aussagekraft stark eingeschränkt ist:

$$D^* = \sqrt{D^2 + 3E^2} \quad (2.35)$$

Die Abbildung 2. 6 gibt ein typisches Triplet-ESR-Spektrum bei senkrechter Orientierung des Mikrowellenfeldes wieder:

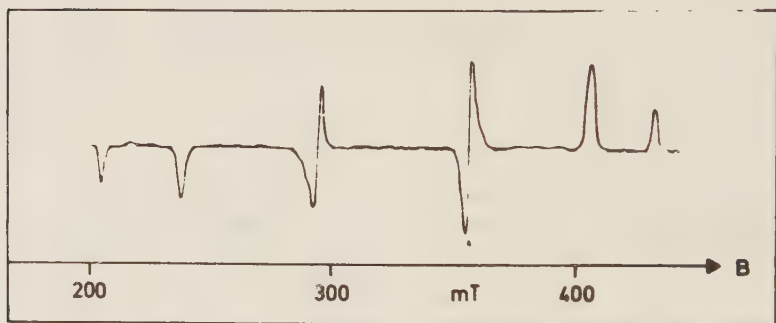


Abbildung 2.6:

$\Delta M=1$ -Bereich eines typischen Triplet-ESR-Spektrums (senkrechte Orientierung des Mikrowellenfelds zum Magnetfeld)

Das $\Delta M=2$ -Signal ist bei den meisten Verbindungen mehr als zwanzig mal so intensiv wie die $\Delta M=1$ -Signale .

2.2 Durchführung der Messungen

2.2.1 Apparativer Aufbau

Die ESR-Spektren wurden mit dem Elektronenspinresonanzspektrometer B-ER 414 s der Fa BRUKER aufgenommen.

Zur genauen Messung des Magnetfeldes diente eine NMR-Meßsonde B-H 12 der Fa BRUKER.

Die Ermittlung der Mikrowellenfrequenz wurde mit einem entsprechenden Meßgerät PM 6634/6645 der Fa PHILIPS durchgeführt.

Durch den Spektrenmittelwertrechner OSCICOMP 1 der Fa BRUKER war es möglich, die Spektren punktweise digital zu erfassen und mehrere Spektren zu summieren. Auf diese Weise läßt sich das Signal-zu-Rausch -Verhältnis verbessern.

Das Spektrometer arbeitet mit einer Mikrowellenfrequenz von etwa 9.3 GHz und mit einer konstanten Magnetfeldmodulation von 100 kHz.

Das entscheidende Problem bei der Aufnahme von Triplet-E-SR-Spektren ist die Erzeugung einer ausreichend hohen Konzentration von Molekülen im angeregten Zustand.

Die Nachweisgrenze eines ESR-Spektrometers liegt bei etwa 10^{11} Spins. Bei nicht orientierten Proben trägt wegen der Anisotropie von Resonanzfeldstärke und Übergangswahrscheinlichkeit immer nur ein Bruchteil der vorhandenen Tripletmoleküle zum Spektrum bei, so daß sich die effektive Nachweisgrenze noch weiter erhöht.

Auf der anderen Seite ist mit optischen Methoden die Beobachtung von 10^4 Molekülen im Tripletzustand möglich.

Aus dieser Betrachtung ergibt sich, daß es für die Aufnahme von Triplet-E-SR-Spektren notwendig ist, die Probe optimal anzuregen. Konzentrationen und Anregungsintensitäten, die in der Lumineszenzspektroskopie üblich sind, reichen für ESR-Messungen oft nicht aus.

Anordnung der Probe und Kühlvorrichtung

Für alle Messungen wurde der Resonator BRUKER B-ER 400 T_{102n} benutzt. Das Mikrowellenfeld ist hierbei immer senkrecht zum äußeren Magnetfeld orientiert.

Durch den Resonator führt ein Quarzrohr mit evakuiertem Doppelmantel. Der Innendurchmesser beträgt 5 mm.

Die Quarzprobenröhrchen (Innendurchmesser 2.5 mm) werden von oben in das Quarzrohr eingeführt und von unten durch einen Stickstoffgasstrom gekühlt.

Der Stickstoffstrom wird in einem Verdampfer mit regelbarer Leistung erzeugt und unmittelbar vor Eintritt in das Quarzrohr durch einen Wärmeaustauscher mit flüssigem Stickstoff geleitet.

Durch diese Anordnung lassen sich Temperaturen bis zu 80 K am Ort der Probe erreichen. Die Kurzzeitschwankungen liegen bei etwa 0.2 K.

Bestrahlung

Der Resonator ist auf seiner Vorderseite mit einer Schlitzblende versehen, durch die etwa die Hälfte der auftreffenden Strahlung ins Innere gelangt.

Als Strahlungsquelle diente - je nach Art des Versuchs - entweder eine 500-W-Quecksilberhöchstdrucklampe OSRAM HBO 500 oder ein Stickstoffblitzlaser GARCHING INSTRUMENTS SP1/II.

Der Laserstrahl kann unmittelbar auf das Quarzprobenröhrchen gerichtet werden.

Bei Verwendung der Quecksilberhöchstdrucklampe muß das Licht der Lampe mit Hilfe einer Quarzoptik fokussiert werden, wobei die Strahlungsausbeute möglichst groß gehalten werden sollte. Zur Abschirmung der intensiven IR-Strahlung ist der Strahlengang mit zwei Wasserküvetten mit einer Schichtdicke von insgesamt 7 cm ausgerüstet.

Durch einen elektrischen Photoverschluß läßt sich die Bestrahlung unterbrechen.

2.2.2 Probenvorbereitung

Das Lösungsmittel sollte folgenden Anwendungen gerecht werden:

- Geringe Polarität
- Gute Durchlässigkeit im UV-Bereich
- Bildung klarer und stabiler Gläser mit allen zu untersuchenden Verbindungen auch bei hohen Konzentrationen

Das Gemisch, das für alle Proben verwendet wurde, hatte die Zusammensetzung

- 60 % Äthanol
- 30 % Diäthyläther
- 7 % 2,2-Dimethylbutan
- 3 % n-Pentan

Die Lösungsmittel (MERCK, UVASOL) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Reinigung der Meßsubstanzen erfolgte - je nach Bedarf - durch Umkristallisieren, Dünnschichtchromatographie, Zonen - schmelzen und auf jeden Fall durch mehrfache Sublimation im Vakuum.

Es wurden Meßlösungen verwendet, deren Konzentration je nach Art der Messung bei 10^{-3} oder $5 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} lag.

Die fertigen und in die Probenröhrchen eingefüllten Meßlösungen wurden durch mehrfaches Umschmelzen im Vakuum von gelöstem Sauerstoff befreit.

2.2.3 Messung der Nullfeldaufspaltungsparameter

Für diese Messungen wurden Proben mit einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} verwendet, da bei geringerer Konzentration die $\Delta M=1$ -Übergänge bei vielen Verbindungen im Rauschen verschwanden.

Bei allen Verbindungen konnte der $\Delta M=2$ -Übergang unmittelbar gemessen werden. Zur Aufnahme der $\Delta M=1$ -Übergänge mußte jedoch in den meisten Fällen der Spektrenmittelwertrechner herangezogen werden.

Bei einer Reihe von Proben mit zu geringer Triplettkonzentration war es nicht möglich, alle sechs $\Delta M=1$ -Signale zu messen.

Die Zuordnung der einzelnen stationären Resonanzfelder war nur mit Hilfe der Magnetophotoselektion möglich.

Dazu wurde der Strahlengang zusätzlich mit einem Glan-Prisma ausgerüstet, so daß die Bestrahlung der Probe mit polarisiertem Licht erfolgte.

2. 2. 4 Photokinetische Messungen

Will man die zeitliche Veränderung der Triplettkonzentration verfolgen, so reicht es aus, die Höhe des intensiven $\Delta M=2$ -Übergangs zu messen.

Daher konnten diese Messungen mit 10^{-3} molaren Lösungen durchgeführt werden.

In Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer wurden abwechselnd der $\Delta M=2$ -Übergang des Triplettspektrums und das Spektrum der Lösungsmittelradikale aufgenommen.

Wegen der starken Nulliniendrift war es nicht möglich, das Spektrometer auf das Maximum einer Resonanzlinie einzustellen und die zeitliche Veränderung kontinuierlich zu verfolgen.

2. 2. 5 Messung der An- und Abklingzeiten

Es wurde das zeitliche Verhalten des $\Delta M=2$ -Signals beim Ein- und Ausschalten der Bestrahlung untersucht.

Das Spektrometer wurde auf das Maximum des Signals eingestellt. Beim Betätigen des Photoverschlusses wurde gleichzeitig ein Triggersignal ausgelöst, das die Aufzeichnung der Signalintensität durch den Spektrenmittelwertrechner einleitete. Auf diese Weise konnten beliebig viele An- und Abklingkurven summiert und gemittelt werden.

Anschließend wurde die Kurve mit einer niedrigeren Schreibergeschwindigkeit auf dem Schreiber des ESR-Geräts ausgegeben.

2. 2. 6 Messung der Signalintensität zum Vergleich mit Phosphoreszenzdaten

Wie im Abschnitt 3. 1. 3 noch gezeigt wird, setzt der Vergleich der Ergebnisse zwischen den beiden Methoden identische Anregungsverhältnisse voraus.

Diese Bedingung war am leichtesten durch die Verwendung eines Lasers zu erfüllen.

Die Signalintensitäten, die mit dem Stickstoffblitzlaser erreicht werden konnten, waren so gering, daß nur die Messung des $\Delta M=2$ -Signals möglich war.

2.3 Auswertung der Ergebnisse

2.3.1 Zuordnung der stationären Resonanzfelder - Magnetophotoselektion

Durch Bestrahlen von Proben statistisch orientierter Moleküle mit polarisiertem Licht erhält man quasiorientierte Proben. Es werden nur diejenigen Moleküle angeregt, deren $S_1 \leftarrow S_0$ - Übergangsmoment parallel zur Polarisationsrichtung orientiert ist.

Bei Aromaten ist dieser Übergang in der Molekülebene polarisiert. Für die Verbindungsklasse der stickstoffanalogen Phenanthrene konnte dies durch Lumineszenzpolarisationsmessungen bestätigt werden (1, 11).

Wie die Abbildung 2.7 zeigt, ist bei einer senkrechten Polarisation des Anregungslichts zum Magnetfeld nur die Anregung von Molekülen der kanonischen Orientierung z, d.h. mit der z-Achse parallel zum Magnetfeld, möglich. Ist das Anregungslicht dem Magnetfeld parallel polarisiert, ist eine Anregung dieser Moleküle unmöglich. In diesem Fall absorbieren lediglich die Moleküle mit den kanonischen Orientierungen x und y die Strahlung. Eine Unterscheidung zwischen den kanonischen Orientierung x und y ist nicht möglich, da die genaue Orientierung der beteiligten Übergangsmomente in der Molekülebene nicht bekannt ist.

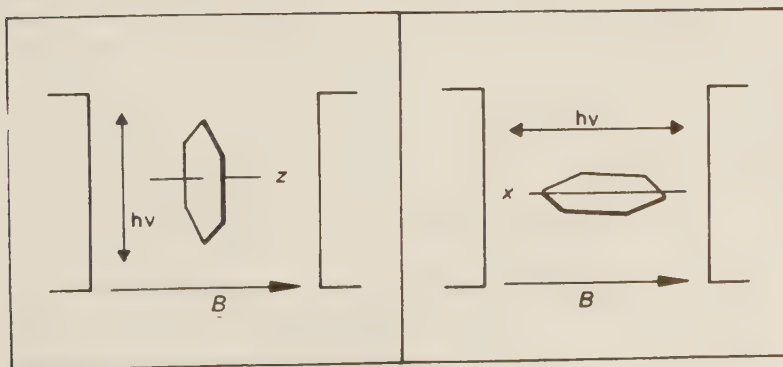


Abbildung 2.7 :

Magnetophotoselektion; Anregung mit senkrecht und parallel zum Magnetfeld polarisiertem Licht

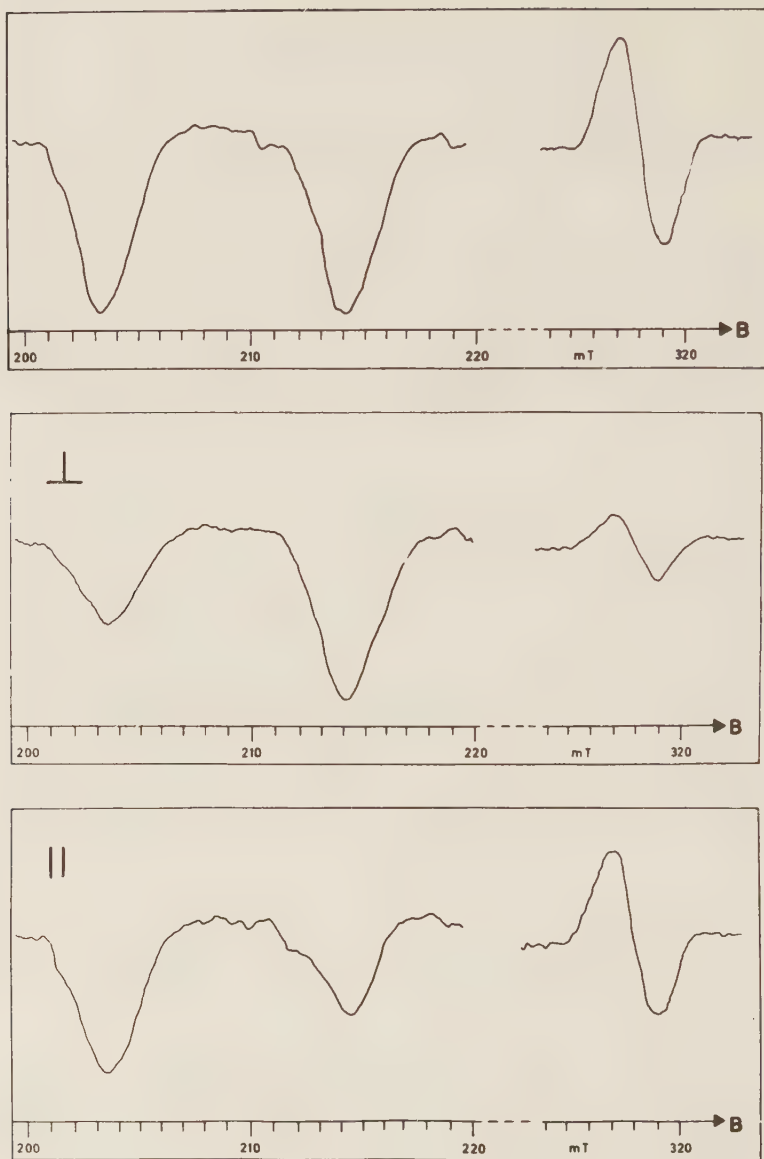


Abbildung 2.8

Magnetophotoselektion am Beispiel des 5-MAP

Die Abbildung 2.8 gibt ein typisches Ergebnis wieder.

Die Polarisation ist sehr unvollständig. Eine wesentliche Ursache hierfür stellen die $n\pi^*$ -Übergänge dar, die unter den $^3\pi\pi^*$ -Übergängen verborgen sind und senkrecht zur Molekülebene polarisiert sind.

Bei den stationären Resonanzfeldern, die bei senkrechter Polarisation besonders hervortreten, muß es sich um die B_z Signale handeln, während bei paralleler Anregung die B_x und B_y -Signale intensiver werden.

Es ergibt sich für alle Mono- und Diazaphenanthrene das gleiche Bild, was auch mit den bisherigen Ergebnissen an Verbindungen dieser Gruppe übereinstimmt.

Die sechs stationären Resonanzfelder werden nun in folgender Weise zugeordnet und bezeichnet:

$$B_x^{II} < B_z^{II} < B_y^{II} < B_y^{III} < B_z^{III} < B_x^{III}$$

Die römischen Ziffern II und III dienen zur Bezeichnung des Übergangs, wobei I den $\Delta M=2$ -Übergängen der kanonischen Orientierungen entspricht, die bei senkrechter Mikrowellenpolarisation nicht meßbar sind.

Eindeutig ist lediglich die Zuordnung der B_z -Resonanzfelder. Bei den beiden anderen Orientierungen ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich, aber auch nicht erforderlich, da sich lediglich das Vorzeichen des Nullfeldaufspaltungsparameters E ändern würde.

2. 3. 2 Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter

Jedes meßbare Signal muß durch Resonanzfeldstärke B und Mikrowellenfrequenz charakterisiert sein.

Da sich die NMR-Sonde zur genauen Feldmessung nicht im Resonator befinden kann, mußte die Anzeige dieses Geräts zunächst an Standardproben überprüft werden. Es ergab sich ein Korrekturfaktor von etwa 0.2 ‰.

Sämtliche Feldwerte wurden auf eine Mikrowellenfrequenz von 9.3 GHz bezogen.

Die Tabelle 2.3 gibt die Meßergebnisse für alle stationären Resonanzfelder wieder, die eine ausreichende Intensität hatten.

2.3.2.1 Auswertung der vollständigen Spektren

Zur Ermittlung der Nullfeldaufspaltungsparameter und der Komponenten des LANDÉ-Faktors wurde ein Iterationsverfahren angewandt:

Aus den Gleichungen (2.30) und (2.31) ergeben sich Bestimmungsgleichungen für die Nullfeldparameter X, Y und Z:

$$X = \frac{g_{xx}^2 \mu_B^2}{6 h \nu} (B_x^{\text{III}^2} - B_x^{\text{II}^2}) \quad (2.36)$$

$$Y = \frac{g_{yy}^2 \mu_B^2}{6 h \nu} (B_y^{\text{III}^2} - B_y^{\text{II}^2}) \quad (2.37)$$

$$Z = \frac{g_{zz}^2 \mu_B^2}{6 h \nu} (B_z^{\text{III}^2} - B_z^{\text{II}^2}) \quad (2.38)$$

Für die unbekannten Komponenten des LANDÉ-Faktors wird zunächst der LANDÉ-Faktor des freien Elektrons eingesetzt.

Ebenfalls aus den Gleichungen (2.30) und (2.31) folgen Bestimmungsgleichungen für die Komponenten des LANDÉ-Faktors:

$$g_{xx} = \frac{\sqrt{(2h\nu - 3X)^2 - (Y-Z)^2} + \sqrt{(2h\nu + 3X)^2 - (Y-Z)^2}}{2\mu_B (B_x^{\text{III}} + B_x^{\text{II}})} \quad (2.39)$$

$$g_{yy} = \frac{\sqrt{(2h\nu - 3Y)^2 - (Z-X)^2} + \sqrt{(2h\nu + 3Y)^2 - (Z-X)^2}}{2\mu_B (B_y^{\text{III}} + B_y^{\text{II}})} \quad (2.40)$$

$$g_{zz} = \frac{\sqrt{(2h\nu - 3Z)^2 - (X-Y)^2} + \sqrt{(2h\nu + 3Z)^2 - (X-Y)^2}}{2\mu_B (B_z^{\text{III}} + B_z^{\text{II}})} \quad (2.41)$$

Mit den Nullfeldaufspaltungsparametern, die sich aus den Gleichungen (2. 36) bis (2. 38) ergeben, lassen sich LANDE-Faktor-Komponenten ausrechnen, die man dann wiederum zur Ermittlung von X , Y und Z benutzen kann.

Für dieses Verfahren wurde ein Rechnerprogramm erstellt, das die Nullfeldaufspaltungsparameter X, Y , Z , D , E und D* liefert.

In der Tabelle 2. 4 wird außer diesen Ergebnissen auch noch die Summe $X+Y+Z$ angegeben, deren Größe theoretisch null sein sollte (2. 17) .

Ihre Größe stellt einen Anhaltspunkt für die Güte des gesamten Verfahrens dar.

Allerdings muß dabei berücksichtigt werden, daß auch bei den genaueren Einkristalluntersuchungen diese Summe nicht völlig verschwindet, da sie auch Effekte enthält, die bei der Theorie nicht berücksichtigt worden sind. Hierzu gehört zum Beispiel die mögliche Nichtübereinstimmung der magnetischen Hauptachsen von Spin-Spin-Wechselwirkungsoperator und g-Tensor.

Die Komponenten des LANDE-Faktors, die sich aus dem Iterationsverfahren ebenfalls ergeben, weichen innerhalb der Meßgenauigkeit kaum vom Wert des freien Elektrons ab.

Auf eine Tabellierung wird deshalb verzichtet.

2. 3. 2. 2 Auswertung der unvollständigen Spektren

Bei einer Reihe von Verbindungen war die Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter nach dem in Abschnitt 2. 3. 2. 1 beschriebenen Verfahren nicht möglich, da wegen der zu kurzen Lebensdauer die Triplettkonzentration nicht ausreichte.

Um die Nullfeldparameter ermitteln zu können, reichen zwei Signale jedoch auch aus, wenn deren Zuordnung möglich ist und wenn man die Abweichung des g-Tensors vom Wert für das freie Elektron vernachlässigen kann.

Die letzte Bedingung ist – wie die Meßergebnisse der Verbindungen mit vollständigen Spektren zeigen – auf jeden Fall erfüllt. Die Zuordnung der Signale ist im Rahmen einer Meßreihe an zahlreichen Isomeren in der Regel möglich.

Da bei allen Verbindungen der $\Delta M=2$ -Übergang genau gemessen werden kann, läßt sich dieses Signal immer zur Ermittlung der Parameter heranziehen.

Wie im Abschnitt 2.1.4 bereits dargestellt wurde, liefert die Messung des Nulldurchgangs des $\Delta M=2$ -Signals die Größe B_0 .

Im rechnerischen Zusammenhang mit den Nullfeldaufspaltungsparametern steht jedoch die Größe $B_{\min}$, die die untere Grenze der gesamten Bande angibt (2.34), (2.35).

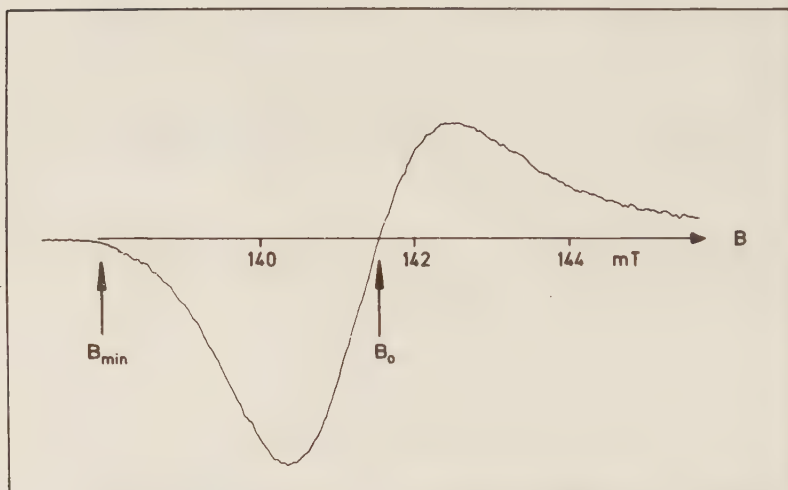


Abbildung 2.9
 $\Delta M=2$ -Signal des 5-MAP

Der Zusammenhang zwischen $B_{\min}$ und B_0 läßt sich für die azaanalogen Phenanthrene empirisch bestimmen: Für die Verbindungen, deren Spektren vollständig meßbar waren, wurde D^* nach Gleichung (2.35) aus D und E berechnet. Aus D^* ergibt sich $B_{\min}$ nach Gleichung (2.34). Aus dem Vergleich zwischen dem unmittelbar gemessenen B_0 und dem aus D und E berechneten $B_{\min}$ ergibt sich die Beziehung:

$$B_{\min} = B_0 - 0.42 \Delta B_0 \quad (2.42)$$

ΔB_0 ist die Halbwertsbreite der bei tieferem Feld liegenden Hälfte des Signals.

Nach der Beziehung (2.42) wurde für alle Verbindungen mit unvollständigen Spektren $B_{\min}$ und schließlich D^* berechnet.

Die Ermittlung von D und E wurde mit Hilfe eines Näherungsverfahrens durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene D-Werte vorgegeben und E aus Gleichung (2.35) errechnet. Aus diesen Werten für D und E ergaben sich nach den Gleichungen (2.30) - (2.32) alle sechs stationären Resonanzfelder, die sich dann mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen ließen. Das Verfahren wurde bis zur besten Konsistenz der Werte wiederholt.

2.3.3 Quantitative Messungen

Die $\Delta M=2$ -Signale sowie die Radikalsignale wurden digital erfaßt (Abschnitt 3.3). Aus diesen Daten wurde die Fläche unter der jeweiligen Kurve berechnet und mit einem Standard bekannter Konzentration (DPPH) verglichen (28).

Ein Vergleich zwischen den Signalflächen von Dublettradikalen und Molekülen im Triplettzustand ist mit Hilfe der folgenden Beziehung möglich: (93)

$$f = \frac{15 (h\nu)^2}{8 D^*{}^2} \quad (2.43)$$

ν : Mikrowellenfrequenz

Eine um den Faktor f höhere Triplettkonzentration führt zur gleichen Signalintensität wie ein Dublettradikal unter denselben Bedingungen.

Sämtliche quantitativen Messungen leiden jedoch unter der prinzipiellen Ungenauigkeit der ESR-Methode. Außerdem wird die Probe im Resonator nicht homogen ausgeleuchtet, so daß die angegebenen Konzentrationen lediglich als Anhaltswerte zu verstehen sind.

	B_o	B_x^{II}	B_z^{II}	B_y^{II}	B_y^{III}	B_z^{III}	B_x^{III}
Phenanthren	144.77	198.4	213.4	302.4	341.5	441.5	461.7
1-MAP	145.50	200.0	217.4	300.0	344.4	437.3	460.9
2-MAP	144.12	197.3	213.9	300.8	342.5	440.9	463.0
3-MAP	144.80	198.4	215.1	301.1	342.8	440.7	462.5
4-MAP	144.82	197.9	215.6	299.4	344.6	439.1	462.9
5-MAP	145.50	203.2	214.3	318.2		444.0	457.6
1,7-DAP	143.52	193.4	213.4	296.6	346.4	440.6	467.6
1,8-DAP	144.82	197.0	214.8	299.5	344.2	439.7	462.2
1,9-DAP	144.27	196.1	214.2	299.5	343.8	441.3	465.0
1,10-DAP	144.28	196.0	214.2	298.4	345.0	440.2	465.0
2,7-DAP	144.18	197.4	214.3	300.0	342.9	440.9	462.9
2,8-DAP	143.98	194.4	214.0	297.8	345.6	440.7	465.2
2,9-DAP	142.46	190.1	210.1	295.5	346.0	443.3	470.4
3,7-DAP	143.87	195.6	214.7	298.1	345.5	440.6	464.0
3,8-DAP	145.23	199.4	215.6	301.8	342.5	439.8	461.2
4,7-DAP	143.17	192.0	212.8	292.4	347.9	440.3	468.6
1,5-DAP	146.56	206.3	216.2			442.5	454.0
1,6-DAP	145.95	202.7	218.1	305.2		440.0	
2,5-DAP	146.00	200.8					451.9
2,6-DAP	147.63	210.1	222.5				
4,5-DAP	148.11		217.2			441.4	448.6
4,6-DAP	146.06						
1,3-DAP	145.67	201.1	220.8	299.0	346.4	434.4	459.7
1,4-DAP	147.63	207.6	224.8	302.3	344.2	431.3	453.4
2,3-DAP	148.21		220.1			438.1	449.1
3,4-DAP	150.85						
5,6-DAP	151.7						

Tabelle 2.3

Alle gemessenen stationären Resonanzfelder in mT bezogen auf eine Mikrowellenfrequenz von 9.3 GHz

	$\frac{X+Y+Z}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{X}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{-Y}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{-Z}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{D}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{-E}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{D^*}{\text{cm}^{-1}}$	Literatur
Phenanthren	0,0003	0,0816	0,0118	0,0702	0,1053	0,0467	0,1325	(48)
1-MAP	0,0001	0,0810	0,0134	0,0677	0,1015	0,0472	0,1302	(57)
2-MAP	0,0003	0,0827	0,0126	0,0698	0,1047	0,0475	0,1332	
3-MAP	0,0000	0,0818	0,0126	0,0693	0,1040	0,0472	0,1322	
4-MAP	0,0001	0,0822	0,0137	0,0687	0,1031	0,0479	0,1322	(57)
5-MAP	0,0002	0,0789	0,0062	0,0710	0,1065	0,0422	0,1292	
1,7-DAP	0,0002	0,0850	0,0150	0,0698	0,1046	0,0500	0,1360	(57)
1,8-DAP	0,0002	0,0824	0,0135	0,0692	0,1038	0,0480	0,1327	
1,9-DAP	0,0002	0,0833	0,0134	0,0697	0,1045	0,0483	0,1341	
1,10-DAP	0,0001	0,0834	0,0141	0,0695	0,1042	0,0487	0,1340	(57)
2,7-DAP	0,0001	0,0824	0,0130	0,0696	0,1045	0,0477	0,1330	
2,8-DAP	0,0001	0,0841	0,0144	0,0696	0,1044	0,0493	0,1349	
2,9-DAP	0,0001	0,0869	0,0153	0,0715	0,1073	0,0511	0,1391	
3,7-DAP	0,0002	0,0834	0,0143	0,0693	0,1040	0,0488	0,1339	
3,8-DAP	0,0000	0,0812	0,0123	0,0689	0,1034	0,0467	0,1312	
4,7-DAP	0,0000	0,0860	0,0161	0,0698	0,1048	0,0510	0,1371	(57)

Tabelle 2.4 : Nullfeldaufspaltungsparameter (Fehler: $\pm 0,0003 \text{ cm}^{-1}$)

	$\frac{X+Y+Z}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{X}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{-Y}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{-Z}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{D}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{-E}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{D^*}{\text{cm}^{-1}}$	Literatur
1, 5-DAP		0.0765	0.0066	0.0698	0.1048	0.0416	0.1273	
1, 6-DAP		0.0791	0.0099	0.0692	0.1038	0.0445	0.1293	
2, 5-DAP		0.0759	0.0007	0.0759	0.1127	0.0383	0.1299	
2, 6-DAP		0.0742	0.0052	0.0690	0.1035	0.0397	0.1242	
4, 5-DAP		0.0726	0.0034	0.0692	0.1039	0.0380	0.1229	
4, 6-DAP							0.1275	
1, 3-DAP	0.0006	0.0805	0.0144	0.0656	0.0980	0.0470	0.1286	
1, 4-DAP	0.0007	0.0770	0.0127	0.0636	0.0954	0.0445	0.1226	(57)
2, 3-DAP		0.0740	0.0064	0.0676	0.1014	0.0402	0.1230	
3, 4-DAP							0.1145	
5, 6-DAP							0.0845	

Tabelle 2.4 (Fortsetzung)

Die Wahl der Vorzeichen wurde aufgrund entsprechender Berechnungen der Spin-Spin-Wechselwirkung vorgenommen, da eine unmittelbare Bestimmung bei 77 K nicht möglich ist (51).

2.4 Diskussion der Ergebnisse

Die azaanalogen Phenanthrene unterscheiden sich – bis auf 5,6-DAP – in ihrer Nullfeldaufspaltung nicht wesentlich von der Stammverbindung. Die größte Abweichung für D liegt bei 7%, für E bei 25%.

Die Nullfeldaufspaltungsparameter reagieren empfindlich auf Änderungen im π -Elektronensystem (38).

Die recht geringen Abweichungen der Meßergebnisse untereinander und von der Stammverbindung lassen erkennen, daß der Einbau von Stickstoffatomen in Aromaten zu keiner wesentlichen Änderung des π -Elektronensystems führt (41).

Obwohl alle azaanalogen Phenanthrene über tiefliegende $n\pi^*$ -Niveaus verfügen, handelt es sich beim energieärmsten Triplettzustand um ein $^3\pi\pi^*$ -Niveau. Außer durch die Nullfeldaufspaltungsparameter wird diese Annahme durch Lebensdauermessungen und Phosphoreszenz-Polarisationsgradspektren (1) gestützt.

2.4.1 Abschätzung der Nullfeldaufspaltungsparameter

Die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E ergeben sich aus der Triplettwellenfunktion (Abschnitt 2.1.3):

$$D = \frac{3}{4} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{r^2 - 3 r_z^2}{r^5} \right\rangle$$

$$E = \frac{3}{4} g^2 \mu_B^2 \left\langle \frac{r_y^2 - r_x^2}{r^5} \right\rangle$$

Bei der Interpretation von derartigen komplexen Größen können theoretische Berechnungen von großem Nutzen sein.

Zahlreiche Ansätze zu quantenmechanischen Berechnungen von Nullfeldaufspaltungsparametern sind bisher gemacht worden; die Ergebnisse sind – verglichen mit anderen berechneten Größen – immer noch recht unbefriedigend. Dies trifft besonders für Heteroaromaten zu. (29 – 43)

Programme zur Berechnung von D und E standen nicht zur Verfügung; für die ganze Verbindungsklasse lagen jedoch CNDO/S - Berechnungen der Molekülorbitale vor. (Quantum Chemistry Program Exchange, Rechenzentrum der Universität Düsseldorf)

Diese Rechenergebnisse wurden für eine einfache Abschätzung der Nullfeldaufspaltungsparameter benutzt.

Dabei wurde in der folgenden Weise verfahren:

- 1) Phenanthren und seine Azaanalogen weisen 14 π -Elektronen auf. Daraus ergeben sich 14 π -Molekülorbitale von denen im Grundzustand 7 voll besetzt sind. Im $\pi\pi^*$ -Triplettzustand besetzen die beiden ungepaarten Elektronen das 7., energiereichste bindende und das 8., energie - ärmste antibindende π -MO.
- 2) Vollbesetzte Molekülorbitale tragen zur dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung nicht bei. Für die Abschätzung wurde die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden ungepaarten Elektronen an den 14 Zentren im 7. und 8. π -MO berücksichtigt.
- 3) Es wurde vereinfachend angenommen, daß sich die Elektronen nur am Ort des Atomkerns aufhalten. Bei zwei Elektronen, die in den beiden Molekülorbitalen über das gesamte Molekül verteilt sind, ergeben sich daher 256 verschiedene gegenseitige Positionen. Jede dieser möglichen Positionen trägt entsprechend ihrer Wahrscheinlichkeit zur Gesamtwechselwirkung bei.

Die Berechnung erfolgt nach den Ausdrücken

$$D = \frac{3}{4} g^2 \mu_B^2 \sum_{i=1,14} \sum_{j=1,14} c_{7,i}^2 \frac{r_{ij}^2 - 3r_z^2}{r_{ij}^5} c_{8,j}^2 \quad (2.44)$$

$$E = \frac{3}{4} g^2 \mu_B^2 \sum_{i=1,14} \sum_{j=1,14} c_{7,i}^2 \frac{(r_x^2 - r_y^2)_{ij}}{r_{ij}^3} c_{8,j}^2 \quad (2.45)$$

$c_{7,i}^2$ stellt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im 7. Molekülorbital am Kern i dar. Der Wechselwirkungsabstand r und seine Komponenten ergeben sich aus der Geometrie des Phenanthrens im Grundzustand.

Für r_z , die Komponente senkrecht zur Molekülebene wurde ein Wert von $0.1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ angenommen, für r_{ij} , der Wechselwirkungsabstand zweier Elektronen an demselben Kern, $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Wechselwirkungen mit anderen möglichen Konfigurationen wurden nicht berücksichtigt.

Trotz der groben Vereinfachungen liefert das Verfahren Ergebnisse, die in jedem Fall in der richtigen Größenordnung liegen.

Wie Abbildung 2.10 zeigt, ist das Verfahren in der Lage, die relativen Unterschiede der gemessenen D-Parameter für Phenanthren und die fünf Monoazaphenanthrene richtig wiederzugeben.

Für die restlichen Verbindungen in Abbildung 2.11 ist die Korrelation jedoch weniger zufriedenstellend.

Für E ergibt sich – wie Abbildung 2.12 zeigt – kein Zusammenhang zwischen experimentellen und berechneten Werten.

Dieser Parameter ist offenbar empfindlicher gegenüber Vernachlässigungen und nicht berücksichtigten Störgrößen, was auch mit Erfahrungen bei ausführlichen Rechnungen übereinstimmt (74).

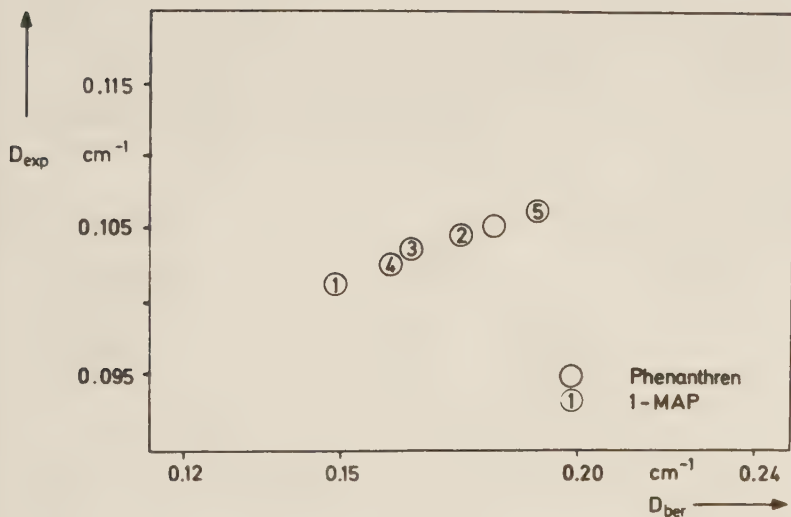


Abbildung 2.10

Zusammenhang zwischen experimentellen und berechneten D-Werten

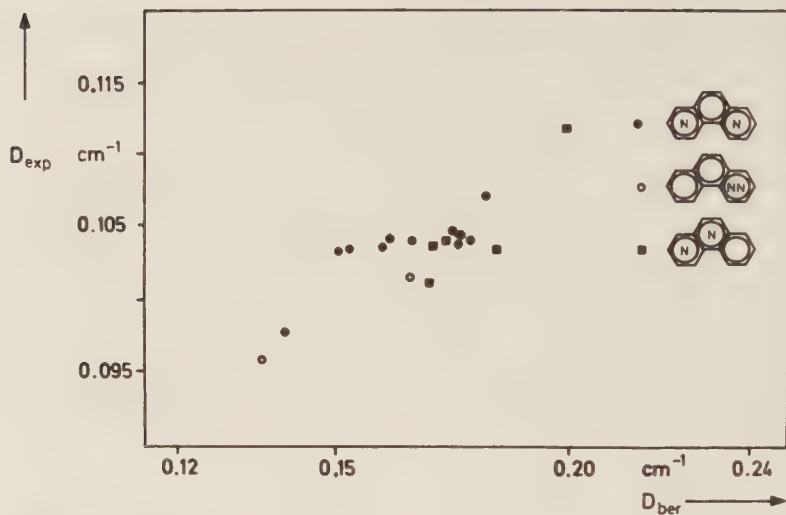


Abbildung 2. 11

Zusammenhang zwischen experimentellen und berechneten D-Werten

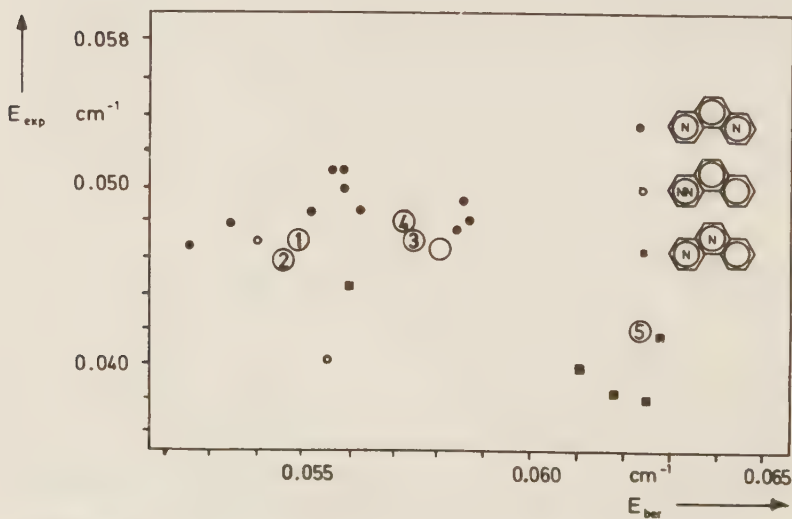


Abbildung 2. 12

Zusammenhang zwischen experimentellen und berechneten E-Werten

2.4.2 Die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E

Die Nullfeldaufspaltung von Aromaten und Heteroaromaten im Tripletzustand ist Gegenstand einer Vielzahl von Veröffentlichungen (44 - 90).

Wie im Abschnitt 2.1.3 gezeigt wurde, wird der Nullfeldaufspaltungsparameter D bei Aromaten im wesentlichen durch den mittleren Abstand der beiden ungepaarten Elektronen im Tripletzustand bestimmt. D wird daher oft als Maß für die räumliche Ausdehnung des π -Elektronensystems angesehen.

Der Vergleich der beiden 14-Zentren-Aromaten Anthracen und Phenanthren zeigt jedoch, daß bei Verbindungen mit ähnlicher räumlicher Ausdehnung sehr große Unterschiede die Regel sein können.

Der deutlich kleinere Wert für D des Anthracens (0.0727 cm^{-1}) im Vergleich zum Phenanthren (0.1053) deutet auf einen größeren mittleren Abstand der beiden ungepaarten Elektronen im Anthracen hin, der sich nicht aus der Geometrie des Moleküls erklären läßt.

Aus CNDO/S-Rechnungen ergibt sich die in Abbildung 2.13 schematisch wiedergegebene Elektronendichteverteilung der beiden ungepaarten Elektronen im Tripletzustand. Diese Rechenergebnisse stimmen mit experimentellen Ergebnissen überein (62).

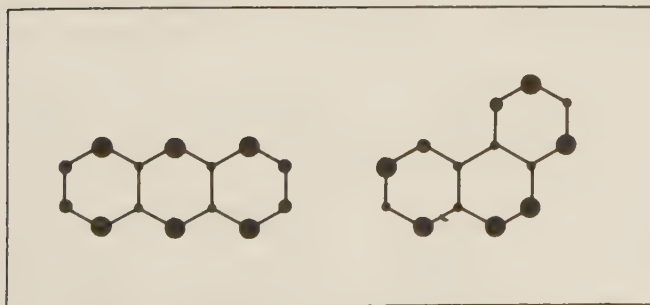


Abbildung 2.13

Elektronendichteverteilung der beiden ungepaarten Elektronen im Tripletzustand von Anthracen und Phenanthren; Die relative Elektronendichte wird durch die Größe der Kreise wiedergegeben.

Die unterschiedlichen D-Werte der beiden Verbindungen lassen sich aus den abweichenden Elektronendichteverteilungen erklären. Phenanthren weist in 5 und 6-Stellung zwei benachbarte Zentren mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf, beim Anthracen sind die Zentren mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit immer durch Zentren niedriger oder geringer Aufenthaltswahrscheinlichkeit voneinander getrennt.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen ist jedoch umgekehrt proportional r^3 (Gleichungen (2. 21) und (2. 24)). Einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtwechselwirkung leisten daher nur Elektronen an denselben oder an benachbarten Zentren.

Sowohl beim Phenanthren als auch beim Anthracen tragen besonders die sechs Zentren hoher Elektronendichte zur Gesamtwechselwirkung bei, beim Phenanthren kommt jedoch noch eine bedeutende Wechselwirkung zwischen den beiden benachbarten Zentren 5 und 6 hinzu. Dadurch ergibt sich ein insgesamt größeres D, der mittlere Abstand der beiden ungepaarten Elektronen ist geringer, da die Elektronen teilweise in 5, 6-Stellung lokalisiert sind. Diese Stellung hat annähernd Doppelbindungscharakter.

Die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden ungepaarten Elektronen an den Zentren 5 und 6 beträgt 33 %. Nach den Rechenergebnissen der Abschätzung der Nullfeldaufspaltungsparameter tragen diese beiden Stellungen jedoch mit 50 % zur Gesamtwechselwirkung bei.

Der Ersatz eines Kohlenstoffatoms durch ein Stickstoffatom führt wegen der größeren Elektronegativität des Stickstoffs immer zu einer Erhöhung der Elektronendichte an dem betreffenden Zentrum. Der Stickstoffeinbau in 5- oder 6-Stellung wirkt sich besonders stark auf die Nullfeldaufspaltung aus.

Die Zunahme an Gesamtwechselwirkung ist in diesem Fall so groß, daß der Verlust, der durch die geringere Elektronendichte in den beiden äußeren Ringen entsteht, überkompensiert wird. 5-MAP hat deshalb ein größeres D als Phenanthren.

Bei allen anderen Monoazaphenanthrenen führt der Einbau eines Stickstoffatoms in einen der beiden äußeren Ringe zu geringeren Elektronendichten in 5, 6-Stellung. Der Verlust an Wechselwirkung in dieser Stellung überwiegt den Gewinn durch höhere Elektronendichte in den äußeren Ringen. Alle anderen Monoazaphenanthrene haben in Übereinstimmung mit dieser Betrachtung ein geringeres D als Phenanthren.

Werden zwei Stickstoffatome in zwei verschiedene Ringe eingebaut, so kompensieren sich die Effekte weitgehend.

Die D-Werte der Phenanthroline unterscheiden sich nie mehr als um 2% von der entsprechenden Größe der Stammverbindung.

Zwei Stickstoffatome in einem äußeren Ring führen zur Elektronenverarmung sowohl im mittleren als auch im dritten Ring. Der Effekt ist eine deutliche Verminderung von D, die bei allen Diazaphenanthrenen mit einem Diazinring zu beobachten ist.

Der Nullfeldaufspaltungsparameter E stellt einen Quotienten dar, dessen Zähler ein Maß für die Abweichung von einer zentrosymmetrischen Elektronenverteilung bezüglich der Molekülebene ist, während der Nenner vom mittleren Abstand der Elektronen untereinander abhängt.

Die Interpretation wird dadurch erschwert, daß die Ergebnisse der Abschätzung und die Meßergebnisse nicht korrelieren.

Alle Phenanthroline haben ein größeres E als Phenanthren.

Dies läßt sich mit der Abnahme der Zentrosymmetrie der Elektronenverteilung durch Abzug von Elektronendichte in die äußeren Ringe erklären. Die anderen Diazaphenanthrene lassen sich jedoch nicht in ein solches Interpretationsschema einfügen.

Die Ergebnisse der Abschätzung weisen trotz der schlechten Korrelation eine Auffälligkeit auf. Wie die Darstellung 2.11 zeigt, liegen die berechneten E-Werte für 5-MAP und die Benzonaphthyridine deutlich höher als bei allen anderen Verbindungen. Bei den Meßergebnissen verhält es sich genau umgekehrt: Die gemessenen E-Parameter haben bei diesen Verbindungen deutlich kleineren Werte als bei allen anderen.

Mit einigen Vorbehalten läßt sich dieses Verhalten interpretieren: Die Rechnungen berücksichtigen lediglich die Geometrie des Phenanthrens im Grundzustand. Eine Geometrieänderung im angeregten Zustand gegenüber dem Grundzustand ist schon mehrfach als Ursache für abweichende Nullfeldaufspaltungsparameter angesehen worden, wobei in der Regel E stärker betroffen war als D (46, 49, 89).

Jedes Abweichen des Dreiringsystems des Phenanthrens aus der Planarität führt zu einer etwas mehr zentrosymmetrischen Elektronenverteilung bezüglich der Molekülebene und somit zu kleineren E-Werten.

Die berechneten und gemessenen E-Werte für 5-MAP und die Benzonaphthyridine lassen eine solche Interpretation zu.

2. 4. 3 Einfluß von $n\pi^*$ -Konfigurationen auf die Nullfeldaufspaltung

Die Größe der Nullfeldaufspaltung wird zwar in erster Linie durch die dipolare Spin-Spin-Wechselwirkung bestimmt, jedoch kann der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung nicht immer vernachlässigt werden.

Die Beziehungen zur Ermittlung der Nullfeldaufspaltungsparameter aus den experimentellen Daten bleiben auch bei einer Beteiligung der Spin-Bahn-Kopplung dieselben; lediglich die Größe der Aufspaltung ändert sich. (26)

Es sind mehrere Versuche gemacht worden, den Anteil der Nullfeldaufspaltung zu berechnen, der auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen ist (34, 39, 42).

Dabei ergab sich, daß bei Aromaten dieser Anteil völlig zu vernachlässigen ist. Nach (33) erreicht er bei Benzol eine Größe von 0.2%. Bei anderen Verbindungen wie zum Beispiel dem NH-Radikal oder dem CH_2 -Radikal trägt die Spin-Bahn-Kopplung zu 15 bzw. 10% zur gesamten Wechselwirkung bei (39).

Die stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung und die abweichende Elektronenverteilung führt bei Molekülen im $n\pi^*$ -Triplettzustand zu deutlich anderen Nullfeldaufspaltungsparametern als bei Molekülen im $\pi\pi^*$ -Triplettzustand.

Aufgrund theoretischer Überlegungen ist von STERNLICHT (42) eine Vergrößerung der Nullfeldaufspaltung für $n\pi^*$ -Triplettzustände gefordert worden.

Experimentelle Untersuchungen an aromatischen Ketonen und Aldehyden haben diese Aussage bestätigt (46, 70, 71, 78).

Auch Stickstoffheterocyclen im $n\pi^*$ -Triplettzustand weisen dieses Verhalten auf. Die Werte für D von Pyrazin (0.337 cm^{-1}) und Pyrimidin (0.172 cm^{-1}) sind erheblich höher als bei Benzol (0.152 cm^{-1}).

Genauere Messungen bei tiefen Temperaturen haben zu folgendem Ergebnis geführt (34, 46, 54, 55, 67, 70, 71, 76, 77, 78):

$\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Triplettzustände unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, daß D für $\pi\pi^*$ -Niveaus positiv ist, während bei $n\pi^*$ -Niveaus dieser Parameter absolut größere aber negative Werte annimmt.

Eine mögliche Schwingungskopplung zwischen $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Niveaus sollte somit zu einer Abnahme von D führen (70, 71).

Auf diese Weise ist von CHODKOWSKA der verhältnismäßig kleine D-Wert für 1,4-DAP interpretiert worden (57).

Außer den schon bekannten Nullfeldaufspaltungsparametern des 1,4-DAP wurden in dieser Arbeit die entsprechenden Werte von drei weiteren Isomeren mit einem Diazinring bestimmt.

Bei allen vier Vertretern dieser Gruppe liegt D deutlich unter den Werten für alle anderen Verbindungen.

Eine andere leicht meßbare Größe, die von Spin-Bahn-Kopplungseffekten abhängt, ist die Triplettlebensdauer. Eine Mitbeteiligung von $\pi\pi^*$ -Niveaus führt immer zu einer Verkürzung der Lebensdauer im angeregten Triplettzustand.

Wie die Abbildung 2.14 zeigt, weisen die Verbindungen mit kürzerer Lebensdauer im Triplettzustand gleichzeitig verminderte D-Werte auf. Der Zusammenhang zwischen D und der Triplettlebensdauer spricht für eine Verringerung von D durch Spin-Bahn-Kopplung. Die größte Abweichung läßt sich beim 3,4-DAP beobachten. Für diese Verbindung geben bereits Phosphoreszenz und APP-Spektren Hinweise auf verstärkte Spin-Bahn-Kopplung (1).

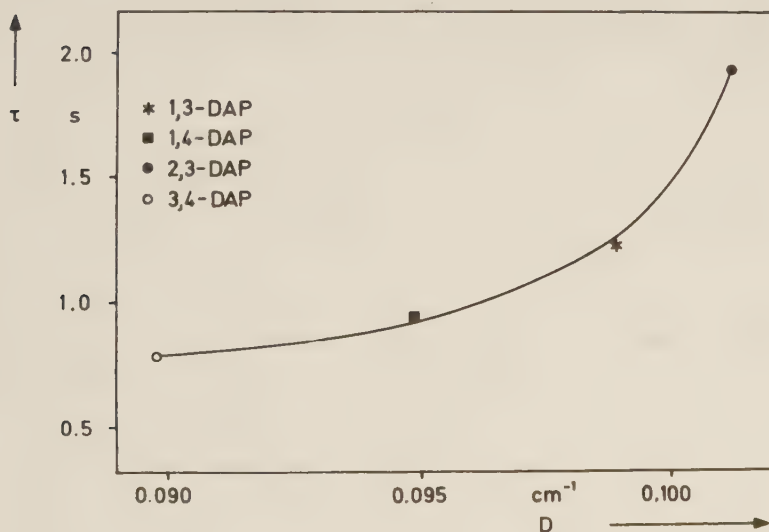


Abbildung 2.14

Korrelation zwischen Triplettlebensdauer und Nullfeldaufspaltungsparameter D an den Diazaphenanthrenen mit einem Diazinring

Eine Korrelation zwischen Triplettlebensdauer und D kann bei den Benzonaphthyridinen nicht beobachtet werden, obwohl bei diesen Verbindungen eine Mitbeteiligung von $n\pi^*$ -Niveaus zu einer merklichen Verkürzung der Lebensdauer führt (Tabelle 3, 1).

Eine Abweichung von D nach unten ist jedoch nicht erkennbar.

Eine mögliche Erklärung ergibt sich aus den geringen E-Werten der Benzonaphthyridine: Die Geometrieänderung, die zu einer Verminderung von E führt, sollte daneben ein Anwachsen von D bewirken, da bei gestörter Planarität der mittlere Abstand der beiden ungepaarten Elektronen abnimmt.

Die Verminderung von D durch Spin-Bahn-Kopplung würde dann kompensiert durch Geometrieeffekte.

Das abweichende Verhalten von 5, 6-DAP wird in Teil 3 gesondert behandelt.

Zu einem besseren Verständnis des noch weitgehend ungeklärten Zusammenhangs zwischen der Nullfeldaufspaltung und der Spin-Bahn-Kopplung wäre es angebracht, durch Messung an orientierten Proben bei der Temperatur des flüssigen Heliums den vollständigen g-Tensor genau zu ermitteln, da dessen Anisotropie Aufschlüsse über Spin-Bahn-Kopplungserscheinungen geben kann.

3 LUMINESZENZSPEKTROSKOPIE

3.1 Photophysikalische Prozesse an aromatischen Molekülen

3.1.1 Übergänge

Für ein isoliertes aromatisches Molekül veranschaulicht das JABLONSKI-Diagramm in Abbildung 3.1 diejenigen Energieniveaus und Übergänge, die zur Beschreibung der wichtigsten photophysikalischen Vorgänge notwendig sind.

Die Darstellung vernachlässigt die Aufhebung der Entartung der drei Triplett-niveaus, die sich nur in ihrer magnetischen Quantenzahl unterscheiden. Diese Aufspaltung ist zwar sehr klein (0.2 cm^{-1}), kann aber trotzdem für die photophysikalischen Eigenschaften eines Moleküls von Bedeutung sein.

Wegen der geringen Energieunterschiede, die durch die Nullfeld-aufspaltung hervorgerufen werden, ist die Relaxation zwischen den drei Triplett-Termen sehr schnell. Es lassen sich nur gemeinsame Be- und Entvölkerungskonstanten messen. Erst bei der Temperatur des flüssigen Heliums ist die Relaxation so weit verlangsamt, daß sich die photophysikalischen Konstanten für die drei Unterniveaus getrennt bestimmen lassen.

Allgemein kann man drei verschiedene Arten von Übergängen zwischen zwei Energieniveaus unterscheiden:

- Absorptionsübergänge
- Lumineszenzübergänge
- Strahlungslose Übergänge

Absorptionsübergänge

Ein Molekül tritt mit der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung und wird in ein Niveau höherer Energie angeregt.

Die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich aus den vollständigen Wellenfunktionen der beteiligten Niveaus.

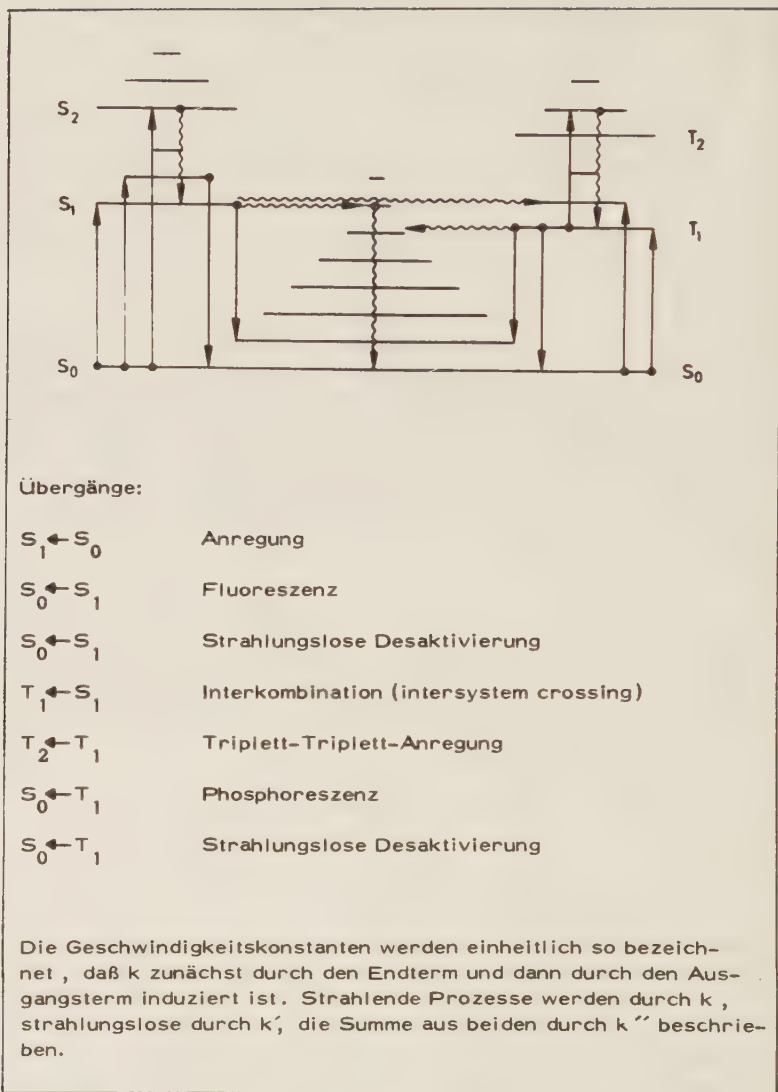


Abbildung 3.1:
JABŁOŃSKI-Diagramm

Die Anregung erfolgt normalerweise vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands S_0 in einen angeregten Schwingungszustand eines energiereichen elektronischen Niveaus, wobei die Übergangswahrscheinlichkeit zu den verschiedenen Schwingungsniveaus vom FRANCK-CONDON - Prinzip bestimmt wird.

Lumineszenzübergänge

Hierbei handelt es sich um den umgekehrten Vorgang. Ein angeregtes Molekül geht spontan in ein energetisch tieferes Niveau über. Ein entsprechender Energiebetrag wird in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben.

Haben beide beteiligten Niveaus dieselbe Spinmultiplizität, handelt es sich um Fluoreszenzemission - Phosphoreszenz setzt einen Wechsel der Spinmultiplizität voraus.

Strahlungslose Übergänge

Übergänge, die weder unter Aufnahme noch unter Abgabe von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung verlaufen, bezeichnet man als strahlungslose Übergänge.

Ein solcher Vorgang verläuft zunächst isoenergetisch zwischen geeigneten Schwingungsniveaus der beteiligten Elektronenanregungszustände. Unter Abgabe von Schwingungsquanten an die Umgebung erfolgt dann die Desaktivierung zum Schwingungsgrundzustand. Strahlungslose Übergänge ohne Wechsel der Spinmultiplizität be - zeichnet man als interne Konversion, findet ein solcher Multiplizitätswechsel statt, so handelt es sich um einen strahlungslosen Interkombinationsübergang (intersystem crossing) .

Während die Anregung eines Moleküls in der Regel allein durch Absorption von Strahlung erfolgt, gibt es für die Desaktivierung immer mehrere Möglichkeiten.

So ist vom ersten angeregten Singulettzustand sowohl ein strahlungsloser Interkombinationsübergang in das Triplettssystem möglich, aber auch Fluoreszenzemission und strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand.

Dies hat zur Folge, daß die photophysikalischen Eigenschaften eines Moleküls wie Lumineszenzintensitäten, Abklingzeiten, Quantenausbeuten oder Triplettpopulation ganz wesentlich davon abhängen, mit welcher Geschwindigkeit die verschiedenen möglichen Desaktivierungsvorgänge ablaufen.

Ziel der photophysikalischen Untersuchung einer Verbindung muß sein, Art und Geschwindigkeit aller vorkommenden Übergänge zu ermitteln.

3.1.2 Übergangswahrscheinlichkeit und -geschwindigkeit, Spin-Bahn-Kopplung

Für einen spontanen Vorgang stellt die Geschwindigkeit eine statistische Größe dar, die der Übergangswahrscheinlichkeit eines Einzelmoleküls proportional ist.

Die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Übergangs zwischen zwei Niveaus mit den Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 ist gegeben zu:

$$P = \langle \Psi_1 | \hat{M} | \Psi_2 \rangle \quad (3.1)$$

$\hat{M}$ ist ein elektronischer Dipoloperator, der nur den Ortsteil der Gesamtwellenfunktion betrifft - der Spinanteil bleibt bei jedem Übergang unverändert.

Übergänge zwischen zwei Niveaus unterschiedlicher Spinmultiplizität sind demnach verboten.

Tatsächlich jedoch finden strahlende und nichtstrahlende Übergänge zwischen den verschiedenen Spinsystemen in beträchtlichem Umfang statt.

Daraus muß gefolgert werden, daß die Beschreibung der Elektronenanregungszustände als reine Singulett- oder Triplettzustände eine grobe Vereinfachung der wirklichen Verhältnisse darstellt.

Die Spinquantenzahl S ist tatsächlich keine "gute" Quantenzahl; jeder Singulettzustand verfügt auch über ein gewisses Maß an Triplettcharakter und umgekehrt.

Man kann diesem Sachverhalt am einfachsten gerecht werden, indem man die Wellenfunktionen als Linearkombinationen aus Singulett- und Triplettfunktionen beschreibt (103):

$$^1\Psi = ^1\Psi_i + a_3 ^3\Psi_j \quad (3.2)$$

$$^3\Psi = ^3\Psi_i + a_1 ^1\Psi_j \quad (3.3)$$

Der Singulettwellenfunktion $^1\Psi_i$ wird durch Kopplung mit der Triplettwellenfunktion $^3\Psi_j$ ein gewisses Maß an Triplettcharakter beigemischt.

Die verbotenen Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzustän-

den lassen sich so auf erlaubte Übergänge innerhalb der reinen Spinsysteme zurückführen:

$$k \cdot \langle {}^1\Psi | \hat{M} | {}^3\Psi \rangle = a_1 \langle {}^1\Psi_i | \hat{M} | {}^1\Psi_j \rangle + a_3 \langle {}^3\Psi_i | \hat{M} | {}^3\Psi_j \rangle \quad (3.4)$$

Ursache der Vermischung von Singulett- und Triplettcharakter ist die Spin-Bahn-Kopplung (103, 93, 98, 106, 110) .

Durch die Bahnbewegung eines Elektrons um einen Atomkern wird am Ort des Elektrons ein magnetisches Moment erzeugt, das mit dem magnetischen Moment des Elektronenspins in Wechselwirkung tritt und somit den Spinzustand eines Elektrons beeinflusst.

Das Ausmaß dieser Störung - und damit auch der Spin-Bahn-Kopplung - läßt sich durch einen entsprechenden Operator beschreiben:

$$E_{LS} = \langle {}^1\Psi | \hat{H}_{LS} | {}^3\Psi \rangle \quad (3.5)$$

Gruppentheoretische Betrachtungen zeigen, daß sich dieser Operator in der gleichen Weise wie die Rotationsoperatoren R transformiert. Es können nicht beliebige Zustände miteinander koppeln.

$$\begin{aligned} \Gamma_{3\Psi} \times \Gamma_{R_x} \times \Gamma_{1\Psi} &= A_1 + \dots \\ \Gamma_{3\Psi} \times \Gamma_{R_y} \times \Gamma_{1\Psi} &= A_1 + \dots \\ \Gamma_{3\Psi} \times \Gamma_{R_z} \times \Gamma_{1\Psi} &= A_1 + \dots \end{aligned} \quad (3.6)$$

Das Produkt der irreduziblen Darstellungen der beteiligten Zustände und eines der Rotationsoperatoren muß die totalsymmetrische Darstellung A_1 enthalten.

Strahlungslose Übergänge

Während strahlungslose Übergänge innerhalb eines Spinsystems über Molekül- und Gitterschwingungen erfolgen, ist der strahlungslose Wechsel der Spinmultiplizität nur durch Spin-Bahn-Kopplung möglich.

Im Unterschied zur Phosphoreszenz müssen die beiden Niveaus, zwischen denen der Übergang erfolgt, die gleiche Energie haben. Diese Bedingung kann durch Schwingungskopplung zweier Zustände gleicher Multiplizität erfüllt werden:

Durch Schwingungen werden die inner- und zwischenmolekularen COULOMB-Wechselwirkungen - und damit auch der Elektronenanregungszustand verändert. Die BORN-OPPENHEIMER-Näherung wird dadurch erheblich eingeschränkt.

Analog zur Spin-Bahn-Kopplung lässt sich diese Störung der Elektronenanregungsfunktion am besten durch Mischung zweier Niveaus beschreiben:

$$^3\Psi = ^3\Psi_i + a_j ^3\Psi_j \quad (3.7)$$

Störoperator ist hier $\hat{T}_k$, der Operator der kinetischen Energie.

Ψ muß bei dieser Betrachtung außer Elektronenorts- und - spinfunktion die Kernschwingungsfunktion enthalten.

$$E_v = \langle ^3\Psi_i | \hat{T} | ^3\Psi_j \rangle \quad (3.8)$$

Für einen strahlungslosen Interkombinationsübergang gibt es drei verschiedene mögliche Wege:

- unmittelbare Spin-Bahn-Kopplung des Triplettzustands mit einem Singulettzustand
- Spin-Bahn-Kopplung eines Singulett-niveaus mit einem Triplett-niveau, das durch Schwingungskopplung modifiziert ist
- Spin-Bahn-Kopplung eines Triplett-niveaus mit einem Singulett-niveau, das durch Schwingungskopplung modifiziert ist.

Diese drei verschiedenen Möglichkeiten sind in Abbildung 3.2 dargestellt:

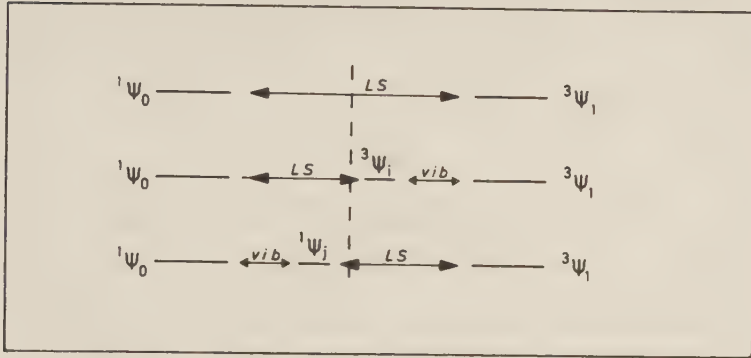


Abbildung 3.2

Mögliche Kopplungsmechanismen für einen Interkombinationsübergang

Die Geschwindigkeit des Übergangs wird von Gleichung 3.9 beschrieben, wobei jeder Summand einer der drei möglichen Kopplungsmechanismen entspricht:

$$k \sim \langle {}^1\Psi_0 | \hat{H}_{LS} | {}^3\Psi_1 \rangle + \frac{\langle {}^1\Psi_0 | \hat{H}_{LS} | {}^3\Psi_i \rangle \langle {}^3\Psi_i | \hat{T} | {}^3\Psi_1 \rangle}{E_i - E_1} + \frac{\langle {}^1\Psi_0 | \hat{T} | {}^1\Psi_k \rangle \langle {}^1\Psi_k | \hat{H}_{LS} | {}^3\Psi_1 \rangle}{E_0 - E_k} \quad (3.9)$$

Alle Versuche, die strahlungslosen Vorgänge weitgehend zu interpretieren oder zu berechnen, leiden darunter, daß unmittelbare Messungen nicht in der gleichen Weise möglich sind wie bei strahlenden Übergängen und somit vergleichsweise wenig exakte experimentelle Daten vorliegen.

Für die Geschwindigkeit eines strahlungslosen Übergangs ist neben der Energiedifferenz zwischen den beteiligten Niveaus vor allem

der FRANCK-CONDON-Faktor von Bedeutung, der von den Schwingungsfunktionen aller Normalschwingungen des Moleküls in beiden Zuständen abhängig ist (93, 117, 119, 120, 121). Die Analyse der FRANCK-CONDON-Faktoren wird in neueren Arbeiten durch noch umfassendere Ansätze ersetzt (122-124).

3.1.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die strahlende und strahlungslose Desaktivierung des Triplettzustands

Die ESR-Spektroskopie eröffnet in Verbindung mit der Lumineszenzspektroskopie einen Weg zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen strahlender und strahlungsloser Desaktivierung des Triplettzustands.

Im photostationären Zustand ist die Anzahl der angeregten Moleküle der Strahlungsintensität und der Extinktion proportional. Die Quantenausbeute $\Phi'_{T_1S_1}$ für den $T_1 \leftarrow S_1$ - Interkombinationsübergang gibt den Anteil der angeregten Moleküle an, die in den Triplettzustand gelangen.

Für die Triplettpopulation ergibt sich somit:

$$[^3M^*] = \frac{I_0 \cdot E_v \cdot \Phi'_{T_1S_1}}{k''_{S_0T_1}} \quad (3.10)$$

In dieser Gleichung ist I_0 die Strahlungsintensität, $k''_{S_0T_1}$ die Konstante der gesamten Desaktivierung des Triplettzustands, E die Extinktion der Probe bei der Wellenlänge der Anregungslichtquelle:

$$E_v = \epsilon_v [M] \cdot d \quad (3.11)$$

Zur Intensität des ESR-Signals tragen alle Moleküle im Triplettzustand bei, während die Phosphoreszenzintensität nur dem Anteil entspricht, der einer strahlenden Desaktivierung unterliegt.

Dieser Anteil wird durch $\Phi_{S_0T_1}$ beschrieben, der Quantenausbeute der Phosphoreszenz.

Im Unterschied zu Gleichung (3. 11) ergibt sich somit:

$$[^3M_{Ph}^*] = \frac{I_o E_v \Phi_{S_0T_1}}{k_{S_0T_1}''} \quad (3. 12)$$

Tatsächlich lassen sich beide Konzentrationen $[^3M^*]$ und $[^3M_{Ph}^*]$ nicht genau bestimmen, sondern sind über einen unbekannten Parameter, der vom experimentellen Aufbau abhängt, mit der jeweiligen Signalintensität verknüpft:

$$I_{ESR} = c_{ESR} [^3M^*] \quad (3. 13)$$

$$I_{Ph} = c_{Ph} [^3M_{Ph}^*] \quad (3. 14)$$

Aus den Gleichungen (3. 11) bis (3. 14) folgt für das Verhältnis der Signalintensitäten :

$$\frac{I_{Ph}}{I_{ESR}} = \frac{c_{Ph} I_o k_{S_0T_1}'' E_v [M] d_{Ph}}{c_{ESR} I_o k_{S_0T_1}'' E_v [M] d_{ESR}} \frac{\Phi_{S_0T_1}}{\Phi_{T_1S_1}} \quad (3. 15)$$

Werden für beide Messungen Proben gleicher Konzentration verwendet, die von derselben Lichtquelle angeregt werden, so vereinfacht sich die Gleichung (3. 15) :

$$\frac{I_{Ph}}{I_{ESR}} = c_a \frac{\Phi_{S_0T_1}}{\Phi_{T_1S_1}} = c_a q \quad (3. 16)$$

Die Konstante c_a faßt alle apparativen Faktoren zusammen, die bei ESR- und Phosphoreszenzmessungen einen unterschiedlichen Wert annehmen können - wie die Konstanten c_{ESR} und c_{Ph} und die effektiven Schichtdicken d .

Konzentration, Extinktion, Abklingkonstante und Bestrahlungsintensität sind von der Methode unabhängig. Das Verhältnis der Signalintensitäten ist daher nur noch von c_a und dem Verhältnis der Quantenausbeuten für die Interkombination zum Triplettzustand und für die strahlende Desaktivierung dieses Zustands abhängig.

Dieses Verhältnis q gibt den Anteil der Triplettpopulation wieder, der strahlend zerfällt und somit zur Phosphoreszenz beiträgt.

Die apparative Konstante c_a läßt sich für die Stammverbindung Phenanthren angeben, da der Anteil der strahlenden Desaktivierung q mit anderen Methoden zu 0.13 bestimmt worden ist (93). Werden weitere Verbindungen unter identischen experimentellen Bedingungen vermessen, so ergeben sich die entsprechenden Ergebnisse für q .

Die Gesamtdesaktivierungskonstante für den Triplettzustand setzt sich aus den Werten für die strahlende und strahlungslose Desaktivierung zusammen und läßt sich aus den Abklingkurven ermitteln.

$$k''_{S_oT_1} = k_{S_oT_1} + k'_{S_oT_1} \quad (3.17)$$

Ist der Anteil der strahlenden Desaktivierung q bekannt, so lassen sich die Konstanten für beide Desaktivierungsarten getrennt berechnen:

$$k_{S_oT_1} = k''_{S_oT_1} \cdot q \quad (3.18)$$

$$k'_{S_oT_1} = k''_{S_oT_1} \cdot (1-q) \quad (3.19)$$

3.2 Durchführung der Messungen

Mit den Lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen wurden im wesentlichen zwei Ziele verfolgt:

- Messung der Intensität der Phosphoreszenzemission zum Vergleich mit ESR-Daten
- Aufnahme der Lumineszenzspektren in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer zur Feststellung möglicher Veränderungen durch photochemische Vorgänge.

3.2.1 Optischer Aufbau

Für den Intensitätsvergleich zwischen ESR- und Phosphoreszenzsignalen mußte die Anregung der Probe unter identischen Bedingungen erfolgen.

Daher wurde – wie bei den entsprechenden ESR-Messungen – ein Stickstoffblitzlaser (GARCHING INSTRUMENTS SP1/II) verwendet. Die Pulsfrequenz dieses Lasers ist zwischen 0 und 100 s^{-1} zu verändern, die Pulsdauer liegt bei 0.5 ns , die emittierte Strahlung hat eine Wellenlänge von 337 nm (29600 cm^{-1}).

Damit lag die Anregungswellenlänge außerhalb der Lumineszenz aller vermessenen Verbindungen.

Über einen Umlenkspiegel wurde der Laserstrahl auf das Eintrittsfenster der Küvette fokussiert.

3.2.2 Probenvorbereitung

Es wurden dieselben Meßlösungen wie bei den entsprechenden ESR-Experimenten verwendet ($10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

Für alle Messungen wurde eine Tieftemperaturküvette verwendet, die Kühlung erfolgte durch flüssigen Stickstoff.

Zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs wurden die Meßlösungen nach dem Einfüllen in die Küvette mehrfach unter Vakuum umgeschmolzen.

3. 2.3 Signalverarbeitung

Die Emission der Probe wurde durch einen Monochromator (ZEISS M4QIII) spektral zerlegt.

Als Empfänger diente ein Sekundärelektronenvervielfacher (VALVO 56 TVP), dessen Ausgangssignal wahlweise durch einen phasen - sensitiven Wechselspannungsverstärker ("lock in - Verstärker" ITHACO DYNATRACK 391 A) oder durch einen Gleichspannungsverstärker herkömmlicher Bauart (KEITHLEY 414 S) verstärkt werden konnte.

Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch -Verhältnisses stand ein Spektrenmittelwertrechner PAR 4202 zur Verfügung.

3. 2. 4 Messung der Phosphoreszenzintensität

Das gesamte Lumineszenzspektrum aller Verbindungen wurde zwischen 15000 und 29000 cm^{-1} aufgezeichnet. Es mußte darauf geachtet werden, keine der variablen Versuchsparameter wie Spaltbreite, Hochspannung des Sekundärelektronenvervielfachers oder Stellung der Küvette zu verändern.

3. 2. 5 Messung der An- und Abklingzeiten

Für die Messung der An- und Abklingzeiten wurde derselbe apparative Aufbau verwendet, wie für die Messung der Phosphoreszenzintensität.

Zusätzlich befand sich ein elektrischer Photoverschluß im Strahlengang, dessen Schließzeit weniger als 2 ms betrug.

Die Signalverarbeitung erfolgte mit dem Spektrenmittelwertrechner ohne weiteren Verstärker. Beim Öffnen bzw. Schließen des Photoverschlusses wurde gleichzeitig ein Triggersignal zur Ansteuerung des Spektrenmittelwertrechners erzeugt, so daß beliebig viele Kurven summiert werden konnten.

3. 2. 6 Aufnahme der Lumineszenzspektren in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

Vorbereitung und Anregung der Probe erfolgte in der gleichen Weise wie bei der Messung der Phosphoreszenzintensität.

Die Strahlungsintensität des Lasers reicht nicht aus, um photo - chemische Veränderungen der Probe herbeizuführen. Aus diesem Grunde - und auch, um die Vergleichbarkeit mit den entsprechenden ESR-Daten sicherzustellen - wurde die Probe in der Tieftemperaturküvette mit der in Abschnitt 2. 2. 1 beschriebenen 500-W-Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt.

Zur Aufnahme der Spektren wurde die Bestrahlung unterbrochen.

Bei diesen Experimenten tauchte eine zusätzliche Emission kurzer Abklingzeit auf, die von der Phosphoreszenz überlagert war.

Um die Phosphoreszenz auszuschalten, wurde folgender Weg beschritten:

Die Anregung erfolgte durch den Stickstoffblitzlaser mit einer Frequenz von 100 s^{-1} .

Die Fluoreszenzemission der Probe stellt wegen der sehr kurzen Abklingzeit unter diesen Bedingungen ein 100-s^{-1} -Wechselspannungssignal dar.

Die Abklingzeit der Phosphoreszenz liegt im Bereich mehrerer Sekunden. Die Emission fällt zwischen den einzelnen Anregungspulsen nicht meßbar ab und kann als Gleichspannungssignal angesehen werden.

Um diesen Gleichspannungsanteil zu unterdrücken, wurde ein phasensensitiver Wechselspannungsverstärker benutzt. Ein solcher Verstärker ist nur für Wechselspannungssignale empfindlich, die in Frequenz und Phasenlage mit einem vorgegebenen Referenzsignal übereinstimmen. Rauschen und Gleichspannungsanteile werden unterdrückt.

Mit Hilfe eines vom Verstärker erzeugten 100-s^{-1} -Signals wurde der Laser getriggert; dieses Triggersignal diente gleichzeitig als Referenzsignal für die phasensensitive Verstärkung.

Durch diesen Aufbau werden ausschließlich die 100-s^{-1} -Wechselspannungssignale verstärkt, die von der Fluoreszenzemission herühren. Der Phosphoreszenzanteil läßt sich so unterdrücken.

Nach der Verstärkung wird das Signal gleichgerichtet und auf einen Schreiber gegeben.

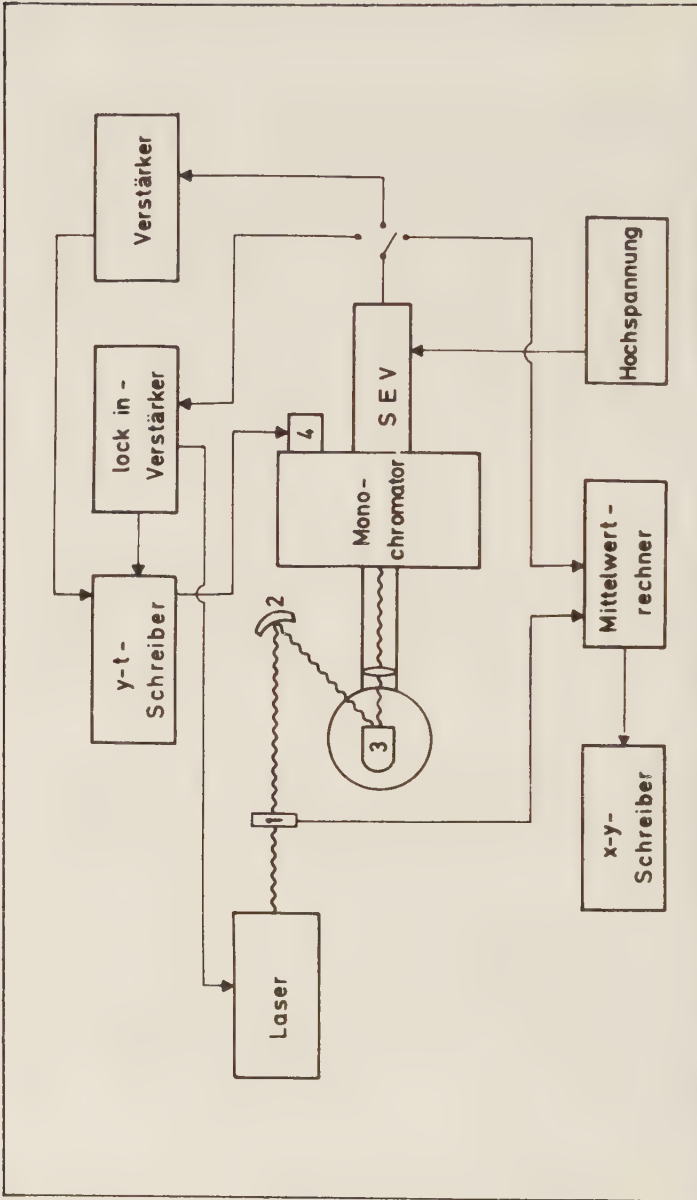


Abbildung 3.3 : Blockdiagramm der Lumineszenzapparatur

- 1 : Photoverschluß
- 2 : Umlenkspiegel
- 3 : Tieftemperaturkuvette
- 4 : Vorschubsteuerung

3.3 Auswertung der Meßergebnisse

Die vom Schreiber aufgezeichneten Spektren, An- und Abklingkurven wurden mit einer Erfassungsvorrichtung für graphische Daten der Fa DIGILAB punktweise abgetastet, digitalisiert und auf Magnetband aufgezeichnet.

Für die weitere Verarbeitung wurde ein FORTRAN-Programm erstellt (rslumi). Durch dieses Programm wurden die Spektren auf die spektrale Empfindlichkeit des Systems SEV 56 TVP - Monochromator M4QIII korrigiert.

Die erforderlichen Korrekturfaktoren wurden der Arbeit von HALLER (102) entnommen.

Die Intensität eines korrigierten Lumineszenzspektrums entspricht der emittierten Energie. Nach der Division der Intensität durch die jeweilige Wellenzahl erhält man ein Quantenspektrum, dessen Intensität der Zahl der emittierten Lichtquanten proportional ist.

Diese Operation wurde ebenfalls mit Hilfe des Rechnerprogramms durchgeführt, bevor schließlich die Integration über den Phosphoreszenz- bzw. Fluoreszenzanteil des Quantenspektrums Werte lieferte, die den entsprechenden Quantenausbeuten proportional sind.

Die An- und Abklingkurven wurden in gleicher Weise digitalisiert. Die Auswertung erfolgte ebenfalls durch das Programm nach der bekannten Beziehung für eine Kinetik erster Ordnung:

$$[^3M^*] = [^3M^*]_{max} \cdot e^{-kt}$$

Die logarithmische Auswertung liefert nach einer linearen Ausgleichsrechnung Geraden, deren Steigungen den Geschwindigkeitskonstanten k entsprechen.

Mögliche Fehler

Damit die Messungen untereinander vergleichbar waren, mußte die Reproduzierbarkeit durch die Konstanz aller Faktoren gewährleistet sein, die vom apparativen Aufbau und von der Probenvorbereitung abhängig waren. Es zeigte sich durch mehrfaches Messen von jeweils neu angesetzten Proben, daß die Schwankungsbreite der Meßergebnisse bei etwa 10 % lag.

Etwas größer war der Fehler bei der Ermittlung der An- und Abklingzeiten, obwohl der mittlere Fehler der einzelnen Punkte einer Abklingkurve selten größer als 2% war.

Ursache für die vergleichsweise großen Unterschiede zwischen verschiedenen Proben derselben Substanz ist wahrscheinlich die Tatsache, daß die Bildung eines Tieftemperaturglases selten mit einer in allen Bereichen gleichen und reproduzierbaren Homogenität verläuft.

Dies erklärt auch die teilweise recht hohen Abweichungen der Literaturwerte für dieselbe Verbindung.

Wegen der verhältnismäßig großen Ungenauigkeit der ESR-Intensitätsmessungen liegt der Fehler bei der Bestimmung der Desaktivierungskonstanten in der Größenordnung von mindestens 20%.

3.4 Diskussion der Meßergebnisse¹

3.4.1 Lumineszenzspektren

Die Abbildungen 3.4 - 3.8 zeigen die bisher noch nicht veröffentlichten Lumineszenzspektren von 1,5-DAP, 1,6-DAP, 2,5-DAP, 2,6-DAP und 4,6-DAP.

Diese Spektren unterscheiden sich nicht wesentlich von den bereits bekannten Spektren der anderen Diazaphenanthrene (1, 12).

In den Phosphoreszenzspektren treten Maxima in Abständen von etwa 450, 1500 und 1700 cm^{-1} auf.

Aus der Übereinstimmung mit IR-spektroskopischen Daten kann geschlossen werden, daß es sich hier um totalsymmetrische Schwingungen handelt. (13)

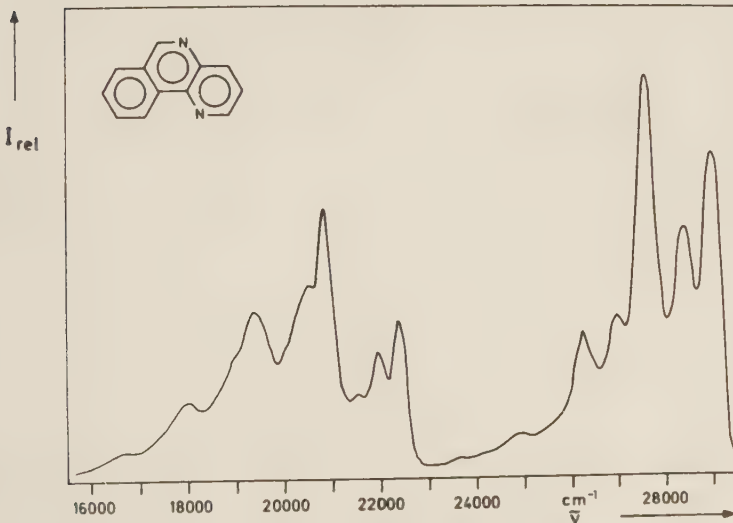


Abbildung 3.4: Lumineszenzspektrum von 1,5-DAP (korrigiert)

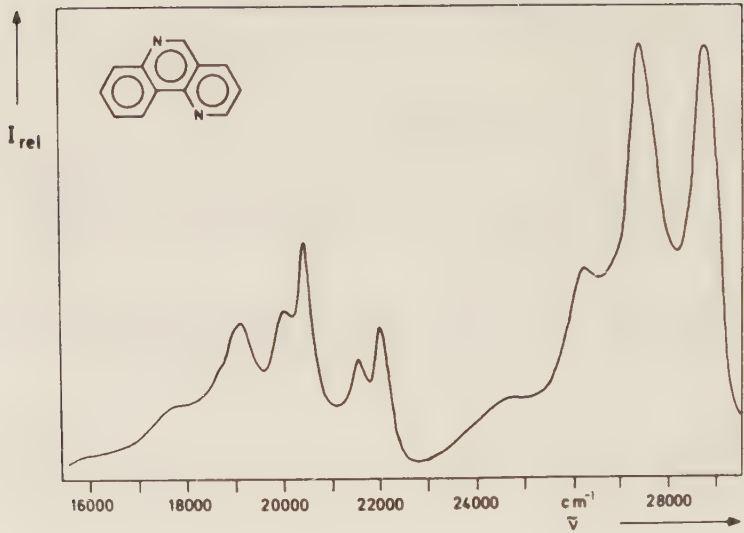


Abbildung 3.5: Lumineszenzspektrum von 1,6-DAP (korrigiert)

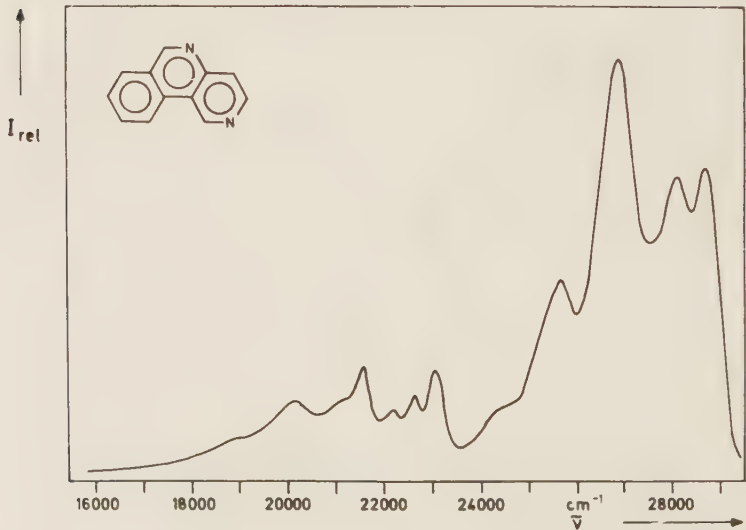


Abbildung 3.6: Lumineszenzspektrum von 2,5-DAP (korrigiert)

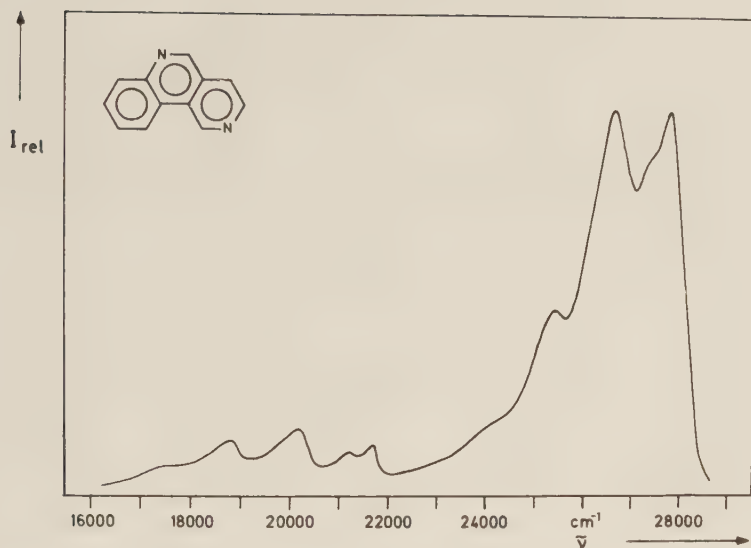


Abbildung 3.7: Lumineszenzspektrum von 2,6-DAP (korrigiert)

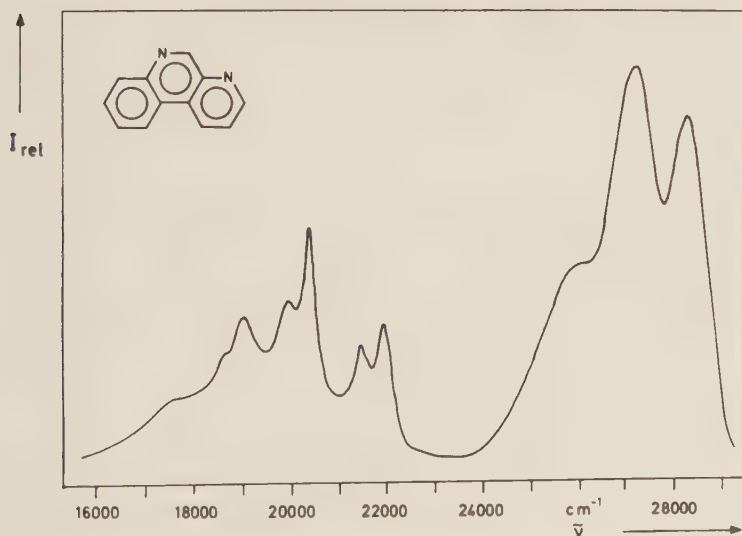


Abbildung 3.8: Lumineszenzspektrum von 4,6-DAP (korrigiert)

q		$\frac{k_{S_0T_1}}{s^{-1}}$	$\frac{k'_{S_0T_1}}{s^{-1}}$	$\frac{k''_{S_0T_1}}{s^{-1}}$
Phenanthren	0.13	0.04	0.26	0.30
1-MAP	0.12	0.06	0.48	0.55
2-MAP	0.15	0.06	0.50	0.56
3-MAP	0.10	0.04	0.38	0.42
4-MAP	0.15	0.06	0.35	0.41
5-MAP	0.18	0.17	0.78	0.95
1,7-DAP	0.40	0.22	0.33	0.55
1,8-DAP	0.22	0.10	0.40	0.50
1,9-DAP	0.40	0.28	0.44	0.72
1,10-DAP	0.03	0.03	0.67	0.70
2,7-DAP	0.38	0.22	0.36	0.58
2,8-DAP	0.15	0.08	0.43	0.51
2,9-DAP	0.06	0.04	0.56	0.60
3,7-DAP	0.16	0.09	0.40	0.49
3,8-DAP	0.05	0.03	0.52	0.55
4,7-DAP	0.24	0.12	0.37	0.49
1,5-DAP	0.19	0.25	1.03	1.28
1,6-DAP	0.22	0.35	1.24	1.59
2,5-DAP	0.17	0.15	0.72	0.87
2,6-DAP	0.13	0.30	1.96	2.26
4,5-DAP	0.19	0.17	0.73	0.90
4,6-DAP	0.40	0.58	0.85	1.43
1,3-DAP	0.20	0.16	0.64	0.80
2,3-DAP	0.22	0.11	0.40	0.51
3,4-DAP	0.21	0.27	1.03	1.30

Tabelle 3.1:

Desaktivierungskonstanten des T_1 -Niveaus

Anteil der Phosphoreszenz an der T_1 -Gesamtdeaktivierung q

3. 4. 2 Strahlungslose Desaktivierung

Die Tabelle 3. 1 gibt die Geschwindigkeitskonstanten für die strahlende und strahlungslose Desaktivierung des Triplettzustands wieder, sowie den Anteil der strahlenden an der Gesamtdesaktivierung.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Phenanthren und seinen Azaanalogen ist das zusätzliche Auftreten von $n\pi^*$ -Niveaus, verursacht durch die nichtbindenden Elektronenpaare der Stickstoffatome (104).

Theoretische Betrachtungen haben gezeigt, daß für die Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung zwischen $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Niveaus folgende Regel gilt (98):

$$(3.20)$$

$$1000 \langle {}^1\pi\pi^* | H_{LS} | {}^3\pi\pi^* \rangle = \langle {}^1n\pi^* | H_{LS} | {}^3\pi\pi^* \rangle = \langle {}^1\pi\pi^* | H_{LS} | {}^3n\pi^* \rangle$$

Die Spin-Bahn-Kopplung zwischen $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Niveaus ist um drei Größenordnungen effektiver als zwischen Niveaus gleicher Konfiguration.

Dies konnte mehrfach – wenn auch nicht immer in vollem Umfang – experimentell bestätigt werden (97, 107).

Wie die ESR-Messungen bewiesen haben, handelt es sich bei den energieärmsten Triplett-niveaus aller betrachteten Verbindungen um $\pi\pi^*$ -Zustände. Man kann jedoch davon ausgehen, daß sich die Energie der $\pi\pi^*$ -Niveaus nie soweit von der der $n\pi^*$ -Niveaus unterscheidet, daß eine Kopplung unmöglich würde (104). Die Abbildung 3.9 gibt die Kopplungsmöglichkeiten wieder, die unter Berücksichtigung der Regel (3.20) am wahrscheinlichsten sind:

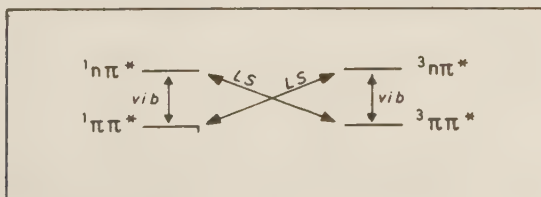
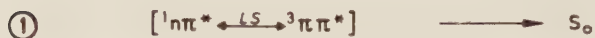


Abbildung 3. 9:

Wahrscheinliche Kopplungen bei Azaaromaten

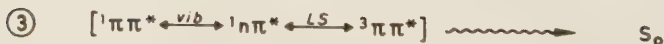
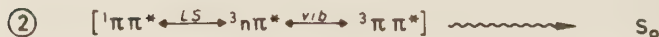
Für die Phosphoreszenz ergeben sich daraus - entsprechend der Abbildung 3.2 - folgende mögliche Mechanismen:



Die Phosphoreszenz aller bisher gemessenen Azaphenanthrene und Diazaphenanthrene ist überwiegend senkrecht zur Molekülebene polarisiert. Da zu einer solchen Polarisationsrichtung nur der un-
mittelbare Spin-Bahn-Kopplungsmechanismus 1 führen würde, findet die strahlende Desaktivierung hauptsächlich auf diesem Wege statt. (1, 12) .

In untergeordnetem Maße sind jedoch auch die beiden anderen Mechanismen beteiligt, da ein geringer Anteil der Phosphoreszenz in der Molekülebene polarisiert ist (1).

Die strahlungslosen Übergänge können durch analoge Kopplungen erlaubt werden.



Sowohl bei den strahlenden als auch bei den strahlungslosen Übergängen ist für die Schwingungskopplung nach den Mechanismen 2 und 3 eine unsymmetrische Schwingung erforderlich. Es handelt sich

hierbei wahrscheinlich um eine nichtebene C-H-Deformations - schwingung, die in den Schwingungsspektren aller Verbindungen dieser Gruppe gefunden worden ist (13) .

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Triplett-desaktivierung (Tabelle 3.1) zeigen größere Abweichung zwischen den einzelnen Verbindungen, auch das Verhältnis zwischen strahlender und strahlungsloser Desaktivierung ist nicht konstant.

Für die Monoazaphenanthrene stimmen die Ergebnisse qualitativ mit bereits veröffentlichten - auf andere Weise ermittelten - Werten überein (100, 101, 108, 109) .

Der Einbau von Stickstoffatomen in das Phenanthrengerüst bewirkt in jedem Fall eine schnellere Desaktivierung, was sich durch eine kürzere Lebensdauer bemerkbar macht.

Bei den Monoazaphenanthrenen werden strahlende und strahlungslose Übergänge zum Grundzustand etwa in gleicher Weise beschleunigt. Wie bei den Nullfeldaufspaltungsparametern zeigt 5-MAP auch hier ein abweichendes Verhalten: Die Lebensdauer ist besonders stark verkürzt, wobei der Anteil der strahlenden Desaktivierung zugenommen hat.

Die anderen Benzonaphthyridine unterscheiden sich nicht wesentlich von 5-MAP - eine weitere Verkürzung der Lebensdauer geht in der Regel auf eine schnellere Phosphoreszenz zurück.

Bei den Phenanthrolinen ist das Bild uneinheitlich:

Während die strahlungslose Desaktivierung bei allen Verbindungen dieser Gruppe gegenüber Phenanthren und den Monoazaphenanthrenen erhöht ist, hängt der Anteil der Phosphoreszenz an der Gesamt-desaktivierung offenbar von der Symmetrie des Moleküls ab:

Bei den symmetrischen Phenanthrolinen (c_{2v}) unterscheidet sich die Geschwindigkeit der strahlenden Desaktivierung nicht wesentlich von den entsprechenden Werten für Phenanthren und den Monoazaphenanthrenen. Die unsymmetrischen Phenanthroline (c_s) hingegen weisen deutlich höhere Phosphoreszenzraten auf.

Qualitativ macht sich dieser Effekt schon bei der Aufnahme der Phosphoreszenzspektren dadurch bemerkbar, daß die Phosphoreszenzintensität von 1,10-DAP, 2,9-DAP und 3,8-DAP deutlich geringer ist als die der anderen Isomeren dieser Gruppe.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist der Grund für dieses abweichende Verhalten nicht in einem weniger effektiven Interkombinationsübergang vom S_1 - in den T_1 -Zustand zu sehen, als vielmehr

im unterschiedlichen Desaktivierungsverhalten des Triplett-niveaus, d.h. in den verschiedenen Anteilen der strahlenden an der gesamten Desaktivierung.

Eine deutliche Änderung der Desaktivierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Symmetrie ist auch an anderen Verbindungsklassen beobachtet worden (115).

4,7-DAP verhält sich wie die unsymmetrischen Phenanthroline stellt somit eine Ausnahme dar.

Eine weitergehende Interpretation ist aufgrund der vorliegenden Meßergebnisse nicht möglich und für die strahlungslosen Vorgänge noch schwieriger als für die Lumineszenzvorgänge, bei denen zusätzliche Informationen über Energiedifferenz oder Polarisierung eines Übergangs vorliegen.

Messungen bei der Temperatur des flüssigen Heliums können weitere Aufklärung bringen, da dann die Be- und Entvölkerungskonstanten für die einzelnen Triplettunter-niveaus getrennt bestimmt werden können, die dann Rückschlüsse auf die beteiligten Mechanismen zulassen (92, 99, 112, 118) .

Allgemein läßt sich sagen, daß

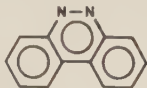
- Anzahl der Stickstoffatome
- Stellung der Stickstoffatome und
- Molekülsymmetrie

entscheidende Faktoren für die Geschwindigkeit und den Mechanismus der Triplett-desaktivierung bei Azaanalogen des Phenanthrens sind.

Da die strahlenden und strahlungslosen Übergänge in den Grundzustand in unterschiedlicher Weise von einer Änderung der Symmetrie beeinflußt werden, sind die Kopplungsmechanismen, die die beiden Prozesse ermöglichen, offenbar verschieden.

3.4.3 Sonderfall 5,6-DAP

5,6-DAP unterscheidet sich in allen untersuchten Eigenschaften deutlich von den anderen azaanalogen Phenanthrenen.



Durch den Stickstoffeinbau in der 5,6-Stellung, die schon bei der Stammverbindung Phenanthren sehr elektronenreich ist, wird die Elektronendichte hier noch weiter erhöht. Die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen ähnelt daher schon weitgehend einer Doppelbindung.

Für die spektroskopischen Eigenschaften ist vor allem die ausgeprägte Mitbeteiligung von $^3n\pi^*$ -Niveaus am Tripletzustand entscheidend.

Dafür spricht schon der sehr geringe Wert des Nullfeldaufspaltungsparameters D^* (Tabelle 2.4).

Die Verbindung zeichnet sich durch das Fehlen einer nennenswerten Phosphoreszenz aus. (94, 107, 111, 116, 125).

DEWEY und HADLEY (97) führen diese Beobachtung auf einen sehr ineffektiven Übergang zwischen dem energieärmsten $^1n\pi^*$ und dem $^3\pi\pi^*$ -Niveau zurück. Demnach wäre hier eine Ausnahme von der Regel zu sehen, nach der die Interkombination zwischen $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Niveaus um den Faktor 1000 wahrscheinlicher sein sollte als zwischen Zuständen gleicher Konfiguration. Die Autoren geben für 5,6-DAP einen Faktor von etwa drei an.

LIN und STIKELEATHER (107) kommen jedoch nach gründlicher Reinigung des Lösungsmittels zu anderen Ergebnissen und führen die geringe Phosphoreszenz auf eine sehr effektive strahlungslose Desaktivierung des Tripletzustands zurück.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stimmen mit dieser Erklärung überein:

Die Triplettpopulation ist den ESR-Messungen zufolge äußerst gering und reicht für eine quantitative Aussage nicht mehr aus.

Nach dem Mechanismus von DEWEY und HADLEY sollte sie jedoch um mehrere Größenordnungen kleiner sein als bei den anderen Di-

azaphenanthrenen - auf jeden Fall außerhalb der Erfassungsgrenze der hier angewandten Methode. Da eine nennenswerte Tripletts-population sehr wohl vorhanden ist, kann die Ursache der geringen Phosphoreszenz nicht in einer geringen Interkombinationsrate zur Bevölkerung des T_1 -Niveaus gesehen werden.

Es bleibt als mögliche Ursache eine schnellere strahlungslose Desaktivierung.

Diese Annahme läßt sich durch die Meßergebnisse an den anderen Isomeren stützen:

Stickstoffsubstitution im mittleren Ring des Phenanthrengerüsts beschleunigt deutlich die strahlungslose Desaktivierung, wie die Tabelle 3.1 zeigt. Möglicherweise ist dieser Effekt besonders stark ausgeprägt, wenn beide Positionen mit Stickstoffatomen besetzt sind.

Darüberhinaus handelt es sich bei 5,6-DAP um ein symmetrisches Isomeres (c_{2v}). Überträgt man die Beobachtung, daß die Phosphoreszenz bei symmetrischen Phenanthrolinen gegenüber der strahlungslosen Desaktivierung deutlich zurücktritt, auf 5,6-DAP, so spricht auch dies für die Annahme von LIN und STIKELATHER, nach der die schnelle strahlungslose Desaktivierung Ursache der geringen Phosphoreszenz sein soll.

4 SENSIBILISIERTE PHOTOCHEMISCHE LÖSUNGSMITTELZERSETZUNG

4.1 Überblick und Problemstellung

Die zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter verwendeten Proben scheinen unter den angewandten experimentellen Bedingungen - glasig erstarrte Lösungen bei tiefer Temperatur und sehr intensiver UV-Bestrahlung - photochemisch nicht stabil zu sein.

Man beobachtet eine stetige Abnahme der Intensität der Triplet - ESR-Signale bei andauernder Bestrahlung. Gleichzeitig erscheinen zusätzliche Signale, die nach Aussehen und Lage im Spektrum nur von Radikalen herrühren können und deren Intensität ständig zunimmt.

Wird die Bestrahlung bei andauernder Kühlung unterbrochen, so ändert sich das gesamte Spektrum auch über mehrere Stunden nicht; nimmt man die Bestrahlung wieder auf, so setzt sich der Vorgang in gleicher Weise wie bei ununterbrochener Bestrahlung fort.

Auftauen der Probe nach beendeter Bestrahlung stellt die ursprünglichen Verhältnisse wieder her. Die Triplettsignale erreichen wieder fast die gleiche Intensität wie bei einer unbestrahlten Probe, die Radikalsignale verschwinden vollständig.

Die Abbildung 4.1 stellt die Verhältnisse graphisch dar.

Ein typisches Radikalsignal im $g = 2$ - Bereich zeigt die Abbildung 4.2.

Dieses Signal taucht schon kurz nach Beginn der Bestrahlung auf und ändert sich nur noch in seiner Intensität.

Die Form dieses Signals ist völlig unabhängig vom gelösten Aromaten.

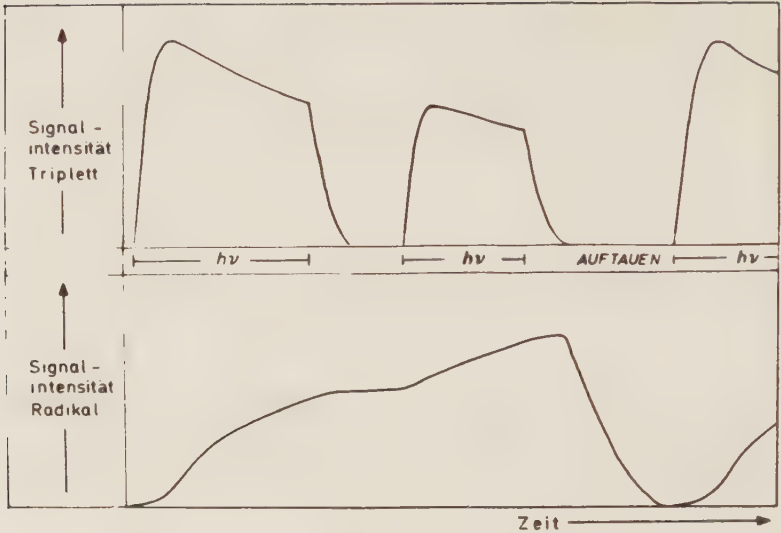


Abbildung 4.1:
Radikal- und Triplettintensität in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

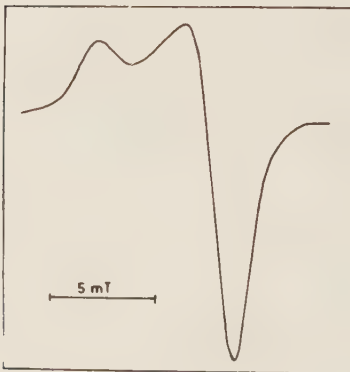


Abbildung 4.2:
ESR-Signals des Bestrahlungsprodukts ($g = 2.014$)

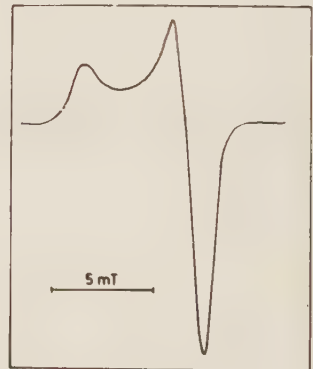
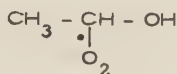


Abbildung 4.3:
ESR-Signal des Äthoxyradikals ($g = 2.014$) aus (152)

Es wurde - wie der Vergleich mit Abbildung 4.3 zeigt - schon mehrfach in der Literatur beschrieben, jedoch unterschiedlich interpretiert.

Nach SULLIVAN und KOSKI (152) handelt es sich um ein Äthoxyradikal, nach CHOLMOGOROW et al. (135) und nach CHACHATY und HAYON (134) um ein Äthanolperoxidradikal :



Die hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse sprechen eher für ein Äthoxyradikal, da das gleiche Signal sowohl bei sorgfältig entgasten Proben zu beobachten ist, als auch bei Proben, die überhaupt nicht entgast wurden.

Die Betrachtung des reinen Lösungsmittels führt zu keinerlei Radikalbildung, da im Bereich der verwendeten UV-Strahlung keine Eigenabsorption des Lösungsmittels stattfindet.

Es handelt sich somit um eine photolytische Zersetzung des Lösungsmittels, die durch die gelösten Aromaten sensibilisiert wird.

Die Sensibilisatormoleküle werden offenbar nur vorübergehend verändert - sie unterliegen jedoch keiner chemischen Umwandlung.

Die gleiche Beobachtung ist auch schon von anderen Autoren an ähnlichen Systemen gemacht worden.

Aufgrund der bisher veröffentlichten Untersuchungen stellt sich der Mechanismus wie folgt dar (129, 141, 145-149, 153, 155) :

Durch Anregung im Singulettssystem und Interkombination gelangt das in der Lösungsmittelmatrix gelöste Molekül in den ersten angeregten Triplettzustand. Die Energie dieses Niveaus reicht jedoch nicht aus, um bei einem Alkohol- oder Kohlenwasserstoffmolekül Bindungsbruch und Radikalbildung herbeizuführen.

Es ist daher wahrscheinlich, daß das Molekül durch Absorption eines weiteren Photons in ein höheres Triplettniveau gelangt. Aus diesem Niveau heraus erfolgt nun die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittelmolekül.

Das aromatische Molekül fällt in den Grundzustand zurück, das Lösungsmittelmolekül wird angeregt und schließlich in ein Radikal umgewandelt.

Bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs sind die gebildeten Radikale stabil.

Da die Diffusion im starren Medium unmöglich ist, verbleiben Radikal und aromatisches Molekül in unmittelbarer Nachbarschaft.

Die Lebensdauer des Aromaten im Triplettzustand wird durch "paramagnetische Löschung" stark vermindert.

Die aromatischen Moleküle in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem Lösungsmittelradikal tragen somit zur stationären Triplettkonzentration nicht mehr bei.

Durch Auftauen werden die Radikale zum Verschwinden gebracht, die paramagnetische Löschung fällt weg, die Triplettkonzentration erreicht wieder ihren ursprünglichen Wert.

Dieser Mechanismus läßt sich wesentlich stützen durch die Beobachtung, daß die Gesamtreaktion bezüglich der Lichtintensität von zweiter Ordnung ist, es sich also tatsächlich um einen biphotonischen Vorgang handelt.

Das konnte auch im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden.

Die bisherigen Untersuchungen zu diesem Thema sind immer nur an wenigen aromatischen Stammverbindungen gemacht worden.

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Beobachtung, daß es große Unterschiede im photosensibilisierenden Verhalten der verschiedenen azaanalogen Phenanthrene gibt.

Das Ausmaß der Radikalbildung ist keineswegs nur von der Lichtintensität und von der stationären Triplettkonzentration abhängig, sondern auch von der sensibilisierenden Verbindung selbst.

Als Beispiel zeigen die Abbildungen 4.4 und 4.5 die Unterschiede im Verhalten von Phenanthren und 4,5-DAP.

Obwohl bei beiden Verbindungen die anfängliche Triplettkonzentration etwa gleich groß ist, unterscheiden sie sich deutlich im Ausmaß der Lösungsmittelradikalbildung.

Es besteht offenbar eine Abhängigkeit zwischen Struktur der Verbindung und photosensibilisierender Wirkung.

Diesem Zusammenhang ist bisher noch keine Aufmerksamkeit zuteil geworden, obwohl gerade dies für mögliche Anwendungen von grosser Bedeutung ist.

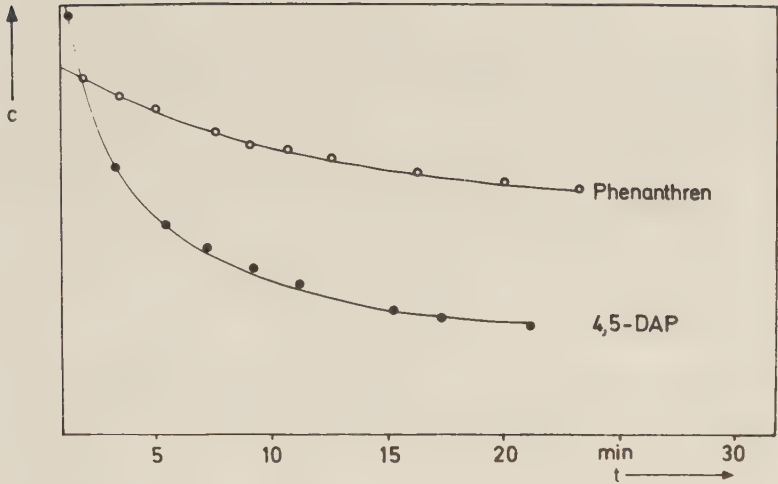


Abbildung 4. 4:
Tripletkonzentration bei Phenanthren und 4, 5-DAP in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

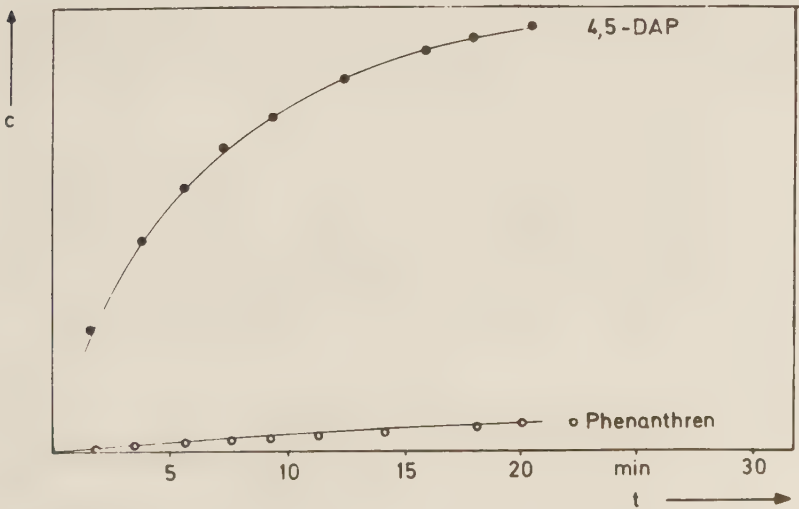


Abbildung 4. 5:
Konzentration der Lösungsmittelradikale bei Phenanthren und 4, 5-DAP in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

So werden zum Beispiel in der Dermatologie Psoralenderivate als Sensibilisatoren bei der phototherapeutischen Behandlung der Schuppenflechte (Psoriasis) eingesetzt.

Die Psoralenmoleküle werden durch Bestrahlung in einen angeregten Tripletzustand versetzt. Durch Wechselwirkung mit den Aminosäuremolekülen der Haut entstehen dann Radikale (133).

Über den genauen photochemischen und photophysikalischen Mechanismus dieses Vorgangs herrscht noch weitgehende Unklarheit. Besonders der Umstand, daß einige Psoralenderivate diese photosensibilisierende Wirkung zeigen, andere hingegen nicht, kann bisher wegen der mangelnden Kenntnis der physikalisch-chemischen Grundlagen nicht erklärt werden.

Es spricht einiges dafür, daß die Bildung von Aminosäureradikalen in der Haut nach einem ähnlichen Mechanismus verläuft wie die photochemische sensibilisierte Lösungsmittelzersetzung.

Die Untersuchung dieses Vorgangs an der umfangreichen und in ihren molekülphysikalischen Eigenschaften gut erforschten Verbindungsgruppe des Phenanthrens und seiner Azaanalogen kann zu einer Klärung des Zusammenhangs zwischen Molekülstruktur und photosensibilisierender Wirksamkeit beitragen.

Möglicherweise lassen sich die Ergebnisse dann auch modellhaft zur Erklärung komplexerer Zusammenhänge heranziehen, wie zum Beispiel das Problem der unterschiedlichen phototherapeutischen Wirksamkeit der verschiedenen Psoralenderivate.

Es erschien zweckmäßig, sich bei den Experimenten auf zwei Fragen zu konzentrieren:

- Ermittlung der kinetischen Konstanten für die Gesamtreaktion und soweit wie möglich für alle wichtigen Teilreaktionen
- Aufklärung der Art des Übergangszustands, der für die Energieübertragung zwischen Sensibilisator- und Lösungsmittelmolekül entscheidend ist

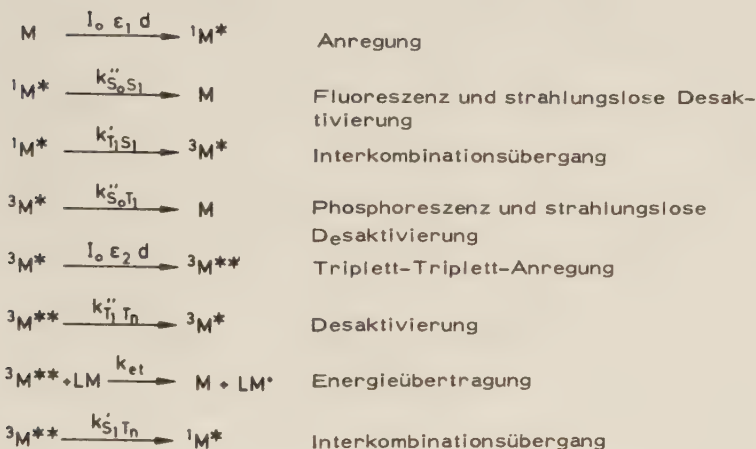
Dazu wurden untersucht:

- die Abhängigkeit von Radikalkonzentration und Triplettkonzentration Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer
- die Änderung des Lumineszenzspektrums in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

4.2 Diskussion der Meßergebnisse

4.2.1 Kinetik der photosensibilisierten Lösungsmittelzersehung

Am gesamten Vorgang der photosensibilisierten Lösungsmittelzersehung sind folgende Teilprozesse beteiligt:



Die Geschwindigkeit der spontanen Prozesse wird durch die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten beschrieben, während die Geschwindigkeit der Anregungsvorgänge von der Bestrahlungsintensität I_0 , dem Extinktionskoeffizienten ϵ_v und von der effektiven optischen Schichtdicke der Probe abhängt.

Meßgrößen sind

- die Konzentration der Lösungsmittelradikale
- die Konzentration des Aromaten im Grundzustand M
- die Konzentration des Aromaten im ersten angeregten Triplettzustand ${}^3M^*$.

Da es sich insgesamt um mehrere Folge- und Parallelreaktionen handelt, lassen sich die Zusammenhänge zwischen den einzelnen kinetischen Größen am leichtesten anhand des Schemas in Abbildung 4.6 erkennen.

	M	$^1M^*$	$^3M^*$	$^3M^{**}$	LM	LM *	
1	-1	+1					$I_0 \epsilon_1 d$
2	+1	-1					$k_{S_0 S_1}''$
3		-1	+1				$k_{T_1 S_1}'$
4	+1		-1				$k_{S_0 T_1}''$
5			-1	+1			$I_0 \epsilon_2 d$
6			+1	-1			$k_{T_1 T_n}''$
7	+1			-1	-1	+1	k_{et}
8		+1		-1			$k_{S_1 T_n}'$

Abbildung 4. 6:

Reaktionsschema für die sensibilisierte photochemische Lösungsmittel-zersetzung

Die erste Zeile enthält alle vorkommenden Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte. Alle weiteren Zeilen enthalten für jede der acht Teilreaktionen die Reaktionlaufzahlen der einzelnen Produkte.

In der letzten Spalte ist für jede Teilreaktion die Geschwindigkeitskonstante angegeben. Diese Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf das jeweils verschwindende Produkt, für das die Reaktionlaufzahl negativ ist. (158)

Für die Bildungsgeschwindigkeit der Lösungsmittelradikale gilt :

$$\frac{d[LM^*]}{dt} = k_{et} [^3M^{**}] \quad (4.1)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_{et} beschreibt ausschließlich den Energieübertragungsvorgang vom höher angeregten Tripletzustand des sensibilisierenden Moleküls auf das Lösungsmittelmolekül.

Die Konzentration des Aromaten in diesem Zustand ist jedoch unbekannt. Die Größe k_{et} läßt sich nicht unmittelbar experimentell bestimmen.

Setzt man einen photostationären Zustand im Triplettsystem voraus, so ergibt sich jedoch ein Zusammenhang mit der meßbaren Konzentration der Sensibilisatormoleküle im ersten angeregten Tripletzustand.

Unter Zuhilfenahme des Reaktionsschemas in Abbildung 4.6 folgt:

$$\frac{d[{}^3M^{**}]}{dt} = I_0 \epsilon_2 d [{}^3M^*] - (k_{et} + k_{T_1 T_n}'' + k_{S_1 T_n}') [{}^3M^{**}] \quad (4.2)$$

$$[{}^3M^{**}] = \frac{I_0 \epsilon_2 d}{k_{et} + k_{T_1 T_n}'' + k_{S_1 T_n}'} [{}^3M^*] \quad (4.3)$$

Aus (4.3) und (4.1) folgt dann für die Bildungsgeschwindigkeit der Lösungsmittelradikale:

$$\frac{d[LM^{\bullet}]}{dt} = \frac{k_{et} I_0 \epsilon_2 d}{k_{et} + k_{T_1 T_n}'' + k_{S_1 T_n}'} [{}^3M^*] \quad (4.4)$$

Die Bildungsgeschwindigkeit der Lösungsmittelradikale ist von der jeweiligen Triplettkonzentration abhängig.

Die Konstanten der Gleichung (4.4) lassen sich zu einer neuen Konstante k_b zusammenfassen:

$$\frac{d[LM^{\bullet}]}{dt} = k_b [{}^3M^*] \quad (4.5)$$

Für die Konzentration des Sensibilisators im ersten angeregten Tripletzustand läßt sich aus dem Reaktionsschema folgende Beziehung ableiten:

$$\frac{d[{}^3M^*]}{dt} = k'_{TS_1} \frac{I_0 \epsilon_1 d [M]}{k''_{S_0S_1} + k'_{TS_1}} - k''_{S_1T_1} [{}^3M^*] \quad (4.6)$$

Daraus ergibt sich im photostationären Zustand:

$$[{}^3M^*] = \frac{k'_{TS_1} I_0 \epsilon_1 d}{(k''_{S_0S_1} + k'_{TS_1}) k''_{S_1T_1}} [M] \quad (4.7)$$

Faßt man die Gleichungen (4.4) und (4.7) zusammen, so folgt daraus ein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Radikalbildung und Konzentration des Sensibilisators im Grundzustand:

$$\frac{d[LM^*]}{dt} = \frac{k_{el} k'_{TS_1} I_0^2 d^2 \epsilon_1 \epsilon_2}{(k_{e1} + k'_{T_1T_n} + k'_{S_1T_n}) (k''_{S_0S_1} + k'_{TS_1}) k''_{S_1T_1}} [M] = k_s [M] \quad (4.8)$$

Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion läßt sich in Abhängigkeit von der Sensibilisatorkonzentration durch die Konstante k_s beschreiben.

k_s läßt sich aus der Anfangssteigung der Kurven ermitteln, die die zeitliche Abhängigkeit der Radikalkonzentration beschreiben (z.B. Abb. 4.5).

Tabelle 4.1 gibt k_s für alle betrachteten Verbindungen wieder – zusammen mit einigen anderen Ergebnissen der kinetischen Messungen.

	$\frac{c_T}{10^{-5} \text{ mol l}^{-1}}$	$\frac{c_T}{10^{-5} \text{ mol l}^{-1}}$	$\frac{c_{LM}}{10^{-5} \text{ mol l}^{-1}}$	$\frac{k_s}{10^{-5} \text{ s}^{-1}}$
	t = 0	t = 20 min		
Phenanthren	8.9	5.9	0.11	0.4
1-MAP	31.5	15.0	3.4	6.4
2-MAP	24.0	12.5	1.7	3.5
3-MAP	23.0	12.0	1.3	3.1
4-MAP	25.5	13.0	2.6	4.2
5-MAP	8.7	4.1	3.9	5.2
1,7-DAP	11.6	2.6	3.3	5.2
1,8-DAP	36.5	15.0	2.6	5.0
1,9-DAP	25.0	8.3	3.3	5.2
1,10-DAP	4.7	0.8	1.1	2.5
2,7-DAP	7.0	2.9	1.0	1.5
2,8-DAP	25.5	7.0	3.5	5.5
2,9-DAP	15.0	5.9	3.3	4.3
3,7-DAP	25.0	8.9	2.9	5.1
3,8-DAP	27.3	11.5	2.5	4.3
4,7-DAP	6.2	2.2	2.2	2.6
1,5-DAP	15.5	4.3	4.5	9.2
1,6-DAP	5.5	1.9	2.9	3.8
2,5-DAP	14.0	3.5	2.5	3.1
2,6-DAP	9.7	3.1	2.9	4.2
4,5-DAP	12.5	3.1	5.1	13.0
4,6-DAP	5.6	1.6	2.6	3.0
1,3-DAP	24.0	7.8	1.5	4.3
2,3-DAP	21.0	5.1	6.2	1.0
3,4-DAP	8.2	1.9	1.7	3.3

Tabelle 4.1: Triplet- und Radikalkonzentration vor Beginn der Bestrahlung und nach 20 min; Geschwindigkeitskonstante k_s

Die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs k_s ist - wie die Gleichung (4.8) zeigt - eine sehr komplexe Größe.

Im wesentlichen hängt k_s von folgenden Faktoren ab:

- Extinktionskoeffizient der Anregung in den S_1 -Zustand
- Quantenausbeute der Interkombination zu T_1
- Lebensdauer von T_1
- Extinktionskoeffizient der Triplet-Triplett-Anregung
- Lebensdauer des höher angeregten Triplett-niveaus
- Geschwindigkeit der Energieübertragung auf das Lösungsmittel

Wegen der Vielzahl der unbekannten photophysikalischen Größen ist eine Interpretation von k_s nicht sehr sinnvoll. Besondere Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen fallen nicht ins Auge - auffällig ist lediglich der sehr geringe Wert für Phenanthren und der recht hohe für 4, 5-DAP.

Bezieht man die Radikalbildungsgeschwindigkeit auf die jeweilige Konzentration des Sensibilisators im ersten angeregten Triplet - zustand, so werden die Verhältnisse klarer.

Die Größe k_b , die diesen Zusammenhang beschreibt, ist in Gleichung (4.4) definiert.

Der von dieser Beziehung geforderte lineare Zusammenhang zwischen Radikalbildungsgeschwindigkeit und Tripletkonzentration läßt sich experimentell bestätigen:

Für 2,9-DAP zeigt Abbildung 4.7 den Anstieg der Radikalkonzentration mit der Bestrahlungsdauer, Abbildung 4.8 den entsprechenden Abfall der Tripletkonzentration und Abbildung 4.9 die Radikalproduktionsrate in Abhängigkeit von der jeweiligen Tripletkonzentration:

$$\frac{dLM}{dt} = f(c_T) \quad (4.9)$$

Es ergeben sich bei allen Verbindungen Geraden, die annähernd durch den Nullpunkt gehen.

Aus der Steigung dieser Geraden ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante k_b .

Die Ergebnisse für k_b sind in der Tabelle 4.2 zusammengefaßt.

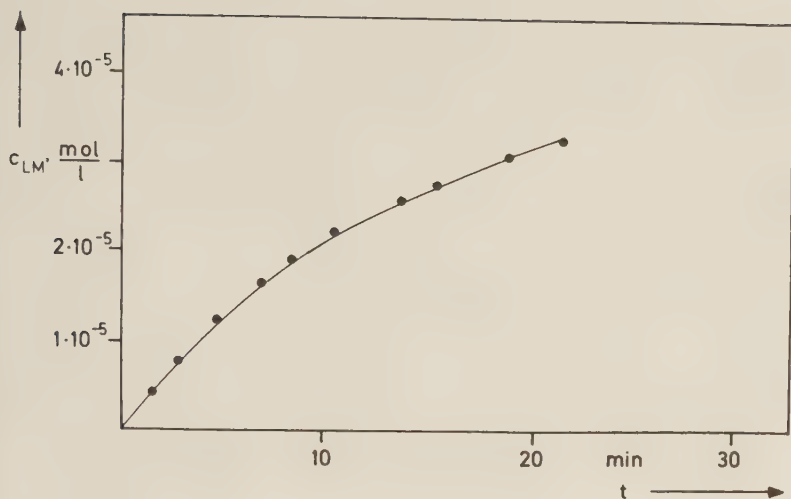


Abbildung 4.7:

Anstieg der Lösungsmittelradikalkonzentration für 2,9-DAP
in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

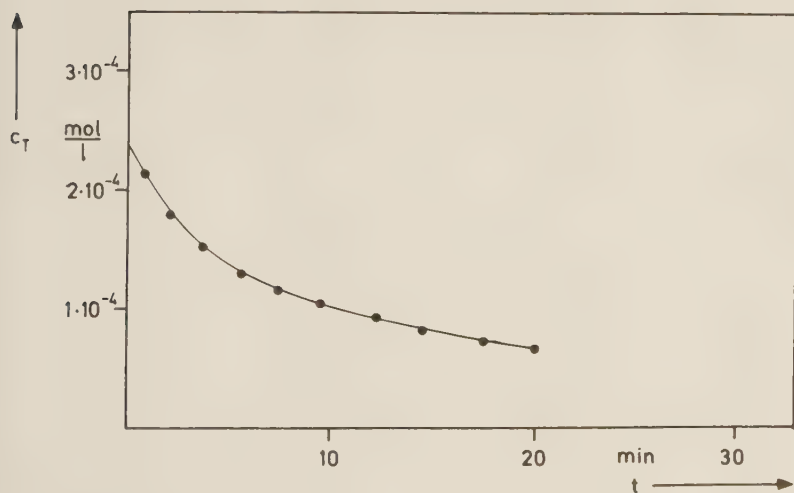


Abbildung 4.8:

Abfall der Triplettkonzentration für 2,9-DAP in Abhängigkeit von
der Bestrahlungsdauer

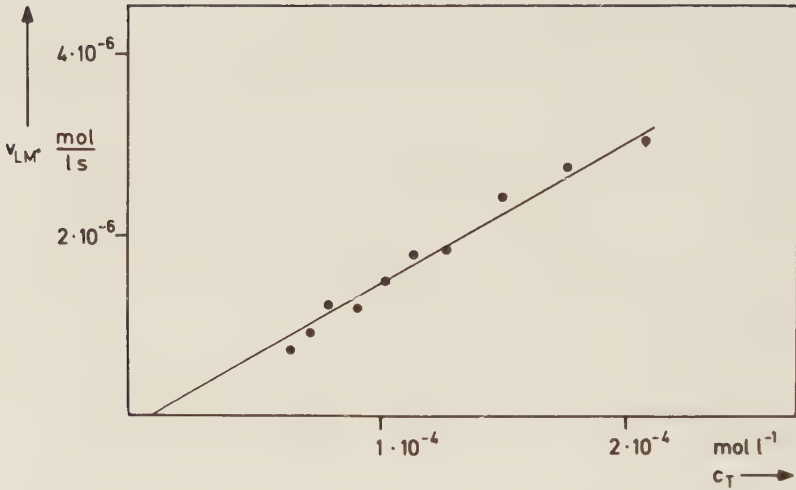


Abbildung 4. 9:
Radikalbildungsrate in Abhängigkeit von der Triplettkonzentration
für 2, 9-DAP

	$\frac{k_b}{10^{-4} \text{ s}^{-1}}$		$\frac{k_b}{10^{-4} \text{ s}^{-1}}$
Phenanthren	0.3	3, 7-DAP	1.7
1-MAP	0.8	3, 8-DAP	1.7
2-MAP	0.7	4, 7-DAP	2.5
3-MAP	0.5	1, 5-DAP	5.8
4-MAP	0.7	1, 6-DAP	4.5
5-MAP	4.1	2, 5-DAP	2.5
1, 7-DAP	2.2	2, 6-DAP	3.4
1, 8-DAP	1.7	4, 5-DAP	11.0
1, 9-DAP	1.5	4, 6-DAP	4.3
1, 10-DAP	5.2	1, 3-DAP	1.7
2, 7-DAP	1.5	2, 3-DAP	7.5
2, 8-DAP	1.7	3, 4-DAP	3.5
2, 9-DAP	1.5		

Tabelle 4. 2: Geschwindigkeitskonstante k_b

Während die Geschwindigkeitskonstante für die Gesamtreaktion k_s keine Zusammenhänge erkennen läßt, bietet k_b für die Teilreaktion



ein übersichtlicheres Bild:

Die Unterschiede in k_b sind groß, die Werte liegen zwischen $0.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $11 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Der geringste Wert ergibt sich für Phenanthren, die Monoazaphenanthrene liegen etwa um den Faktor zwei höher – auch hier wieder mit Ausnahme des 5-MAP.

Alle Phenanthroline – bis auf 1,10-DAP – zeigen recht einheitliche Geschwindigkeitskonstanten – wiederum deutlich höher als bei Phenanthren und den Monoazaphenanthrenen.

Ein uneinheitliches Bild liefern die Diazaphenanthrene mit einem Diazinring: 1,3-DAP unterscheidet sich nicht von den Phenanthrolinen; die beiden anderen haben deutliche höhere Werte.

Ebenfalls deutlich höhere Werte haben alle Benzonaphthyridine sowie 5-MAP, d.h. alle Verbindungen, die über ein Stickstoffatom im mittleren Ring verfügen. Dieser Befund bestätigt noch einmal die Feststellung, daß Stickstoffeinbau an dieser Stelle die Eigenschaften des π -Elektronensystems am meisten verändert.

1,10-DAP und 4,5-DAP heben sich von den anderen Vertretern ihrer jeweiligen Gruppe ab. Ihre Geschwindigkeitskonstanten k_b sind um den Faktor 2 – 3 erhöht.

Während die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion k_s durch eine Vielzahl photophysikalischer Prozesse beeinflusst wird, hängt k_b nur noch von drei Faktoren ab:

- Extinktionskoeffizient der Triplett-Triplett-Absorption
- Lebensdauer des höher angeregten Triplettzustands
- Geschwindigkeit der Energieübertragung auf das Lösungsmittel.

Es bleibt weiterhin unklar, ob die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten auf photophysikalische Größen zurückzuführen sind, oder auf den bimolekularen Schritt der Energieübertragung.

Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, daß sich aus den experimentellen Größen noch weitere photophysikalischen Daten gewinnen lassen, mit deren Hilfe der Sachverhalt weiter aufgeklärt werden kann.

4. 2. 2 Abschätzung der Größenordnung der Energieübertragungsgeschwindigkeit

Für die Konzentration von Molekülen im Triplettzustand gilt:

$$\frac{d[{}^3M^*]}{dt} = k'_{T_1S_1}[{}^1M^*] - k_{S_0T_1}^a[{}^3M^*] \quad (4.9)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten des Interkombinationsübergangs $T_1 \leftrightarrow S_1$ sowie der Be- und Entvölkerung des S_1 -Niveaus unterscheiden sich um viele Größenordnungen von der Abklingkonstante der Triplettkonzentration.

Im Singulettssystem stellt sich somit unmittelbar nach Beginn der Bestrahlung ein photostationärer Zustand ein. Während des nachfolgenden, mehrere Sekunden dauernden Aufbaus einer stationären Triplettkonzentration ist $k'_{T_1S_1}[{}^1M^*]$ konstant.

Die Integration von (4.9) liefert:

$$[{}^3M^*] = [{}^3M^*]_{\max} - [{}^3M^*]_{\max} \cdot e^{-kt} \quad (4.10)$$

Mit dem Abbruch der Bestrahlung wird $k'_{T_1S_1}[{}^1M^*]$ null.

$$[{}^3M^*] = [{}^3M^*]_{\max} \cdot e^{-kt} \quad (4.11)$$

An- und Abklingen der Triplettssignale sollte nach den Gleichungen (4.10) und (4.11) mit derselben Geschwindigkeitskonstanten erfolgen.

Die Meßergebnisse in Tabelle 4.3 weisen jedoch erhebliche Unterschiede auf:

Die Geschwindigkeitskonstante des Anklingsvorgangs k^{an} ist in allen Fällen deutlich größer als k^{ab} .

	$\frac{k^{ab}}{s^{-1}}$	$\frac{k^{an}}{s^{-1}}$	$\frac{k_{dep}^{an}}{s^{-1}}$	$\frac{k_{T_1}^A}{s^{-1}}$
Phenanthren	0.32	0.41	0.35	0.06
1-MAP	0.50	0.70	0.67	0.03
2-MAP	0.38	0.54	0.49	0.05
3-MAP	0.35	0.49	0.44	0.05
4-MAP	0.36	0.51	0.46	0.05
5-MAP	0.91	1.13	0.98	0.15
1,7-DAP	0.58	0.78	0.64	0.14
1,8-DAP	0.48	0.82	0.70	0.12
1,9-DAP	0.73	0.97	0.85	0.12
1,10-DAP	0.64	0.86	0.67	0.21
2,7-DAP	0.57	0.88	0.61	0.27
2,8-DAP	0.49	0.81	0.66	0.15
2,9-DAP	0.57	0.90	0.67	0.23
3,7-DAP	0.46	0.66	0.57	0.09
3,8-DAP	0.46	0.83	0.63	0.20
4,7-DAP	0.38	0.64	0.40	0.24
1,5-DAP	1.02	1.41	1.20	0.21
1,6-DAP	1.53	1.97	1.62	0.35
2,5-DAP	0.74	1.09	0.86	0.23
2,6-DAP	1.70	2.23	1.88	0.35
4,5-DAP	0.89	1.34	1.02	0.32
1,3-DAP	0.67	0.94	0.84	0.10
2,3-DAP	0.46	0.80	0.58	0.12
3,4-DAP	1.21	2.06	1.32	0.74

Tabelle 4.3:

Abklingkonstante k^{ab} und Anklingkonstante k^{an} der Triplettpopulation - Anteil von k^{an} , der allein auf die Grundzustandsentvölkerung zurückzuführen ist k_{dep}^{an} - $k_{T_1}^A$;

An- und Abklingvorgang unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, daß der Anklingvorgang bei währender Bestrahlung gemessen wird, der Abklingvorgang jedoch nach Abschalten des Anregungslichts. Ein größeres k für den Anklingvorgang läßt darauf schließen, daß während der Bestrahlung zusätzliche Vorgänge zu einer Entvölkerung des Triplett-niveaus führen, die bei der Aufstellung des kinetischen Schemas in Abbildung 4.6 nicht berücksichtigt worden sind.

Hierfür kommen im wesentlichen drei Prozesse in Frage (140, 151):

1) Triplett-Triplett-Annihilation (130, 132, 137, 138)

Dieser Vorgang wird in der Regel nur in kristallinen Systemen beobachtet. Da es sich um einen bimolekularen Prozeß handelt, sollte er zu einem Abklingverhalten führen, das nicht rein erster Ordnung ist.

Wie die Abbildung 4.10 zeigt, weisen alle An- und Abklingkurven einen ungestörten exponentiellen Verlauf erster Ordnung auf – auch bei hohen Konzentrationen.

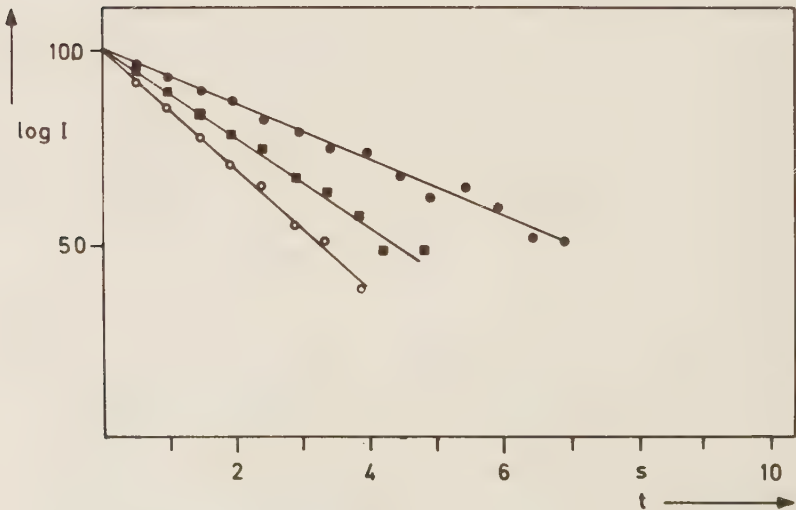


Abbildung 4.10:

An- und Abklingkurven des Triplett-ESR-Signals von 1,10-DAP, linearisiert nach (4.10) bzw. (4.11)

- $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Abklingvorgang) ■ $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Anklingvorgang)
○ $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Anklingvorgang)

Die Triplet-Triplett-Annihilation kann somit als Ursache für die Unterschiede im An- und Abklingverhalten der Triplettsignale ausgeschlossen werden.

Zwei weitere Möglichkeiten müssen jedoch auf jeden Fall berücksichtigt werden:

2) Triplet-Triplett-Anregung (140, 151, 156)

Über die Triplet-Triplett-Anregung wird ein zusätzlicher Weg der Entvölkerung des Triplett-niveaus eröffnet:

Während der erste angeregte Tripletzustand nur durch Phosphoreszenz oder strahlungslose Desaktivierung entvölkert werden kann, findet aus höher angeregten Triplet-niveaus eine Interkombination in das Singulett-system statt.

Geht man davon aus, daß eine solche Triplet-Singulett-Interkombination mit einer ähnlich hohen Geschwindigkeit verläuft wie der $T_1 \leftarrow S_1$ -Interkombinationsübergang (10^6 - 10^7 s⁻¹), dann gelangt ein erheblicher Anteil der Moleküle, die in ein höheres Triplet-niveau angeregt worden sind, unmittelbar in das Singulett-system und von dort in den Grundzustand.

Dieser zusätzliche Desaktivierungsweg ist jedoch an die Triplet-Triplett-Absorption gebunden und bricht mit dem Ende der Bestrahlung sofort zusammen. Er kann sich nur auf die Anklingkonstante auswirken.

3) Entvölkerung des Grundzustands (140, 156)

Bei hoher Triplet-population ist die Konzentration der Moleküle im Grundzustand merklich verringert.

Es werden weniger Moleküle pro Zeiteinheit angeregt, die Gleichgewichtskonzentration der Moleküle im Tripletzustand ist geringer als bei einer gleichbleibend hohen Grundzustandskonzentration.

Auch dieser Effekt führt zu einer kürzeren Anklingzeit des Triplettsignals; er läßt sich rein formal als eine zusätzliche desaktivierende Geschwindigkeitskonstante beschreiben.

Aus den Meßergebnissen in Tabelle 4.1 geht hervor, daß die Entvölkerung des Grundzustands bei manchen Verbindungen bis zu 20 % beträgt - eine Vernachlässigung ist daher nicht mehr möglich.

Für den Anklingvorgang muß die Gleichung (4.9) modifiziert werden, da die zusätzlichen desaktivierenden Effekte nicht berücksichtigt sind:

Nach dem Reaktionsschema in Abbildung 4.6 gilt für die Triplettkonzentration :

$$\frac{d[{}^3M^*]}{dt} = k'_{I_1S_1} \frac{I_0 \epsilon_1 d [M]}{k''_{S_0S_1} + k'_{I_1S_1}} - k''_{S_0I_1} [{}^3M^*] \quad (4.11)$$

Die Entvölkerung des Grundzustands läßt sich berücksichtigen, indem man die Grundzustandskonzentration als Differenz zwischen Einwaagekonzentration und Triplettkonzentration angibt:

$$[M] = [M]_0 - [{}^3M^*] \quad (4.12)$$

Der Einfluß der Triplet-Triplett-Absorption wird durch die Geschwindigkeitskonstante $k'_{I_1I_1}$ beschrieben. $k'_{I_1I_1}$ entspricht dem Anteil der Moleküle im ersten angeregten Tripletzustand, die den Grundzustand nach Triplet-Triplett-Absorption und Interkombination in das Singulettssystem erreichen.

Mit diesen beiden Korrekturen ergibt sich anstelle von Gleichung (4.11) :

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^3M^*]}{dt} &= \frac{k'_{I_1S_1} I_0 \epsilon_1 d}{k''_{S_0S_1} + k'_{I_1S_1}} ([M]_0 - [{}^3M^*]) - (k''_{S_0I_1} + k'_{I_1I_1}) [{}^3M^*] \\ &= \frac{k'_{I_1S_1} I_0 \epsilon_1 d}{k''_{S_0S_1} + k'_{I_1S_1}} [M]_0 - \left(\frac{k'_{I_1S_1} I_0 \epsilon_1 d}{k''_{S_0S_1} + k'_{I_1S_1}} + k''_{S_0I_1} + k'_{I_1I_1} \right) [{}^3M^*] \end{aligned} \quad (4.13)$$

Entsprechend den Gleichungen (4.9) und (4.10) gilt für die Geschwindigkeitskonstante des Anklingvorgangs:

$$k_{T_1}^{an} = k_{S_0 T_1}'' + k_{T_1 T_1}^A + \frac{k_{T_1 S_1}^A \epsilon_1 I_0 d}{k_{S_0 S_1}'' + k_{T_1 S_1}'} \quad (4.14)$$

Die Anklingkonstante k^{an} setzt sich aus drei Summanden zusammen: Der erste entspricht der Desaktivierung zum Grundzustand und ist mit der Abklingkonstanten identisch. Der zweite Summand beschreibt das Ausmaß der zusätzlichen Desaktivierung durch Triplet-Triplett-Absorption und anschließende Interkombination in das Singulettssystem. Der dritte gibt schließlich den Einfluß der Entvölkerung des Grundzustands als formale Geschwindigkeitskonstante wieder.

Beide zusätzlichen Glieder sind keine Konstanten, sondern von der Bestrahlungsintensität abhängig - wie die Gleichung (4.14) zeigt, wobei $k_{T_1 T_1}^A I_0$ implizit enthält.

Ist die Bestrahlungsintensität gering, haben An- und Abklingkonstante den gleichen Wert, da die Triplet-Triplett-Absorption und die Entvölkerung des Grundzustands keine große Rolle spielen.

Berücksichtigt man allein den Einfluß der Entvölkerung des Grundzustands, so ergibt sich für An- und Abklingkonstante folgende Beziehung (128, 140, 142) :

$$k_{T_1}^{an} = \frac{k_{S_0 T_1}''}{1 - \frac{[3M^*]}{[M]_0}} \quad (4.15)$$

Da die Triplettkonzentration durch die ESR-Messungen zugänglich ist, ergibt sich über Gleichung (4.15) die Möglichkeit, den Einfluß von Triplet-Triplett-Absorption und Grundzustandsentvölkerung zu trennen.

Aus der Messung der Anklingkonstanten, der Abklingkonstanten und der Triplettkonzentration ist die Größe $k_{T_1 T_1}^A$ experimentell zugänglich.

Die entsprechenden Meßergebnisse sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben.

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{T_1T_1}^A$ muß entsprechend Ihrer Einführung in Gleichung (4.13) auf die Konzentration der Moleküle im ersten angeregten Triplettzustand bezogen werden.

Der Ausdruck

$$k_{T_1T_1}^A [^3M^*]$$

gibt die Gesamtmenge der Moleküle wieder, die den ersten angeregten Triplettzustand pro Zeiteinheit über Triplett-Triplett-Absorption und Interkombination in das Singulettssystem verlassen.

Bei der sensibilisierten photochemischen Lösungsmittelzerersetzung kann nach der Triplett-Triplett-Absorption neben der Interkombination in das Singulettssystem zusätzlich der Schritt der Energieübertragung auf ein Lösungsmittelmolekül erfolgen.

In diesem Fall beschreibt $k_{T_1T_1}^A [^3M^*]$ die Gesamtmenge der Moleküle, die aus dem ersten angeregten Triplettzustand durch Triplett-Triplett-Absorption in ein höher angeregtes Triplett-niveau gelangen und von dort entweder durch Interkombination in das Singulett gelangen oder durch Energieübertragung auf ein Lösungsmittelmolekül in den Grundzustand zurückkehren:

$$k_{T_1T_1}^A [^3M^*] = k_b [^3M^*] + k_{S_1T_n}^* [^3M^*] \quad (4.16)$$

Die Konstante $k_{S_1T_n}^*$ gibt die Geschwindigkeit des Interkombinationsübergangs aus dem höher angeregten Triplett-niveau wieder, ist jedoch auf die T_1 -Konzentration bezogen. Der erste Summand von (4.16) entspricht dem Anteil der $^3M^{**}$ -Moleküle, die an der Energieübertragung auf das Lösungsmittel teilnehmen. Die Konstante k_b ist bereits bekannt.

Wie ein Vergleich der Tabellen 4.3 und 4.2 zeigt hat $k_{T_1T_1}^A$ die Größenordnung von 10^{-1} s^{-1} , während k_b um etwa den Faktor 1000 kleiner ist.

Diese Relation läßt sich auf die Konstanten k_{et} und $k_{S_1T_n}''$ übertragen, die dieselben Vorgänge beschreiben, jedoch auf die unbekannte Konzentration von $^3M^{**}$ bezogen sind:

$$\frac{k_b [^3M^*]}{k_{S_1T_n}^* [^3M^*]} = \frac{k_{et} [^3M^{**}]}{k_{S_1T_n}'' [^3M^{**}]} \quad (4.17)$$

Als Ergebnis dieser Betrachtungen ergibt sich schließlich:

Gelangt ein Sensibilisatormolekül in einen höher angeregten Tripletzustand so sind zwei Parallelvorgänge möglich:

- 1) Interkombination in das Singulettssystem
- 2) Energieübertragung auf das Lösungsmittel

Es ist zwar nicht möglich, die beiden betreffenden Geschwindigkeitskonstanten getrennt zu ermitteln, jedoch läßt sich ihr Verhältnis angeben.

Danach ist die Interkombination tausendmal schneller als die Energieübertragung.

Die Geschwindigkeitskonstanten von $T_1 \leftarrow S_1$ -Interkombinationsübergängen liegen in der Größenordnung von 10^7 s^{-1} (11, 12).

Überträgt man diesen Wert auf Triplet-Singulett-Interkombinationsübergänge, so ergibt sich für die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten der Energieübertragung ein Wert von 10^4 s^{-1} .

Mit dieser zusätzlichen Information läßt sich eine weitergehende Interpretation der Geschwindigkeitskonstanten k_b durchführen.

4.2.3 Die Geschwindigkeitskonstante der Teilreaktion



Im Abschnitt 4.2.1 wurde bereits dargestellt, daß die Geschwindigkeit dieser Teilreaktion durch k_b bezeichnet wird, eine Konstante die meßtechnisch zugänglich ist.

k_b ergab sich zu :

$$k_b = \frac{k_{et} I_0 \epsilon_2 d}{k_{et} + k_{T_1 T_n}'' + k_{S_1 T_n}'} \quad (4.18)$$

k_{et} ist um mehrere Größenordnungen kleiner als die beiden anderen Geschwindigkeitskonstanten des Nenners von Gleichung (4.18) und kann daher vernachlässigt werden:

$$k_b = \frac{k_{et} I_0 \epsilon_2 d}{k'_{T_1 T_n} + k'_{S_1 T_n}} \quad (4.19)$$

Triplett-Triplett-Absorption, die umgekehrte Desaktivierung, Interkombination in das Singulettssystem und Energieübertragungsreaktion beeinflussen k_b in gleicher Weise.

Da diese Größen letztlich alle nicht bekannt sind, ist es nicht möglich, die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten auf eine der photophysikalischen Größen allein zurückzuführen.

Lediglich die abweichenden Geschwindigkeitskonstanten von 4, 5-DAP und 1, 10-DAP lassen sich eindeutig auf eine höhere Geschwindigkeit der eigentlichen Energieübertragungsreaktion zurückführen:

Bei diesen Verbindungen erleichtert die räumliche Anordnung der beiden Stickstoffatome die Wechselwirkung mit einem Lösungsmittelmolekül, wie in Abbildung 4.11 dargestellt ist.

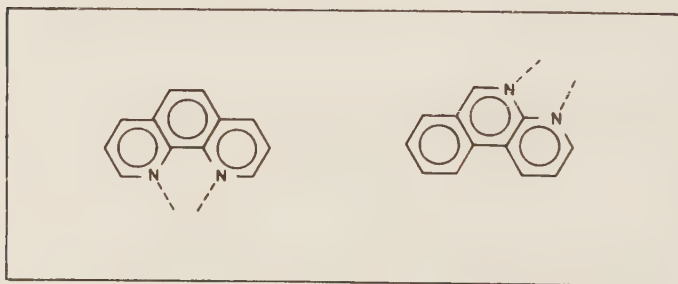


Abbildung 4.11:

1, 10-DAP und 4, 5-DAP: Möglichkeiten zur Ausbildung chelatartiger Komplexe

4.2.4 Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen

Für Phenanthren wurden Radikalbildungsrate sowie An- und Abklingzeiten in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt.

An- und Abklingzeiten

Tabelle 4.4 zeigt, daß der Unterschied zwischen Ankling- und Abklingkonstante mit der Konzentration der Moleküle im Tripletzustand ansteigt.

Abbildung 4.12 stellt die Verhältnisse graphisch dar.

Mit Hilfe der Gleichung (4.15) läßt sich die Differenz Δk zwischen An- und Abklingzeit aufteilen in einen Anteil, der auf die Triplet-Triplett-Absorption zurückzuführen ist, und den Anteil, der durch die Entvölkerung des Grundzustands bestimmt wird. Bei kleinen Einwaagekonzentrationen bestimmt die sehr weitgehende Entvölkerung des Grundzustands die Anklingkonstante, während bei großen Konzentrationen der Einfluß der Triplet-Triplett-Absorption überwiegt.

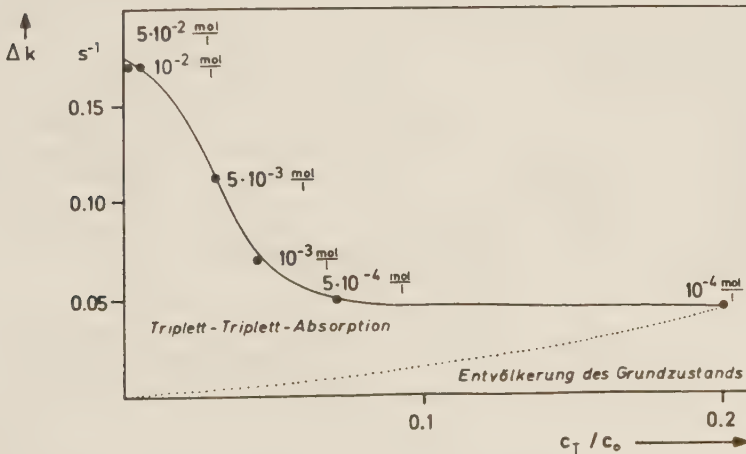


Abbildung 4.12:

Unterschied zwischen An- und Abklingkonstante bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen

$\frac{[M]_0}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{k_{ab}}{\text{s}^{-1}}$	$\frac{k_{an}}{\text{s}^{-1}}$
$1 \cdot 10^{-4}$	0.33	0.37
$5 \cdot 10^{-4}$	0.31	0.37
$1 \cdot 10^{-3}$	0.32	0.41
$5 \cdot 10^{-3}$	0.32	0.43
$1 \cdot 10^{-2}$	0.34	0.56
$5 \cdot 10^{-2}$	0.31	0.49
$1 \cdot 10^{-1}$	0.32	0.49

Tabelle 4.4:

Triplettan- und -abklingkonstanten bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen $[M]_0$

Lösungsmittelersetzung

Für höhere Konzentrationen zeigt $\frac{dLM^*}{dt}$ in Abhängigkeit von der Triplettkonzentration keinen geraden Verlauf mehr. (Abb. 4.13)

Es handelt sich nicht mehr um eine Reaktion erster Ordnung - k_b ist nicht konstant.

Bei höheren Konzentrationen des Sensibilisators im Grundzustand und im Tripletzustand wird die Energieübertragung zwischen den Sensibilisatormolekülen immer wahrscheinlicher - die Gesamtreaktion ist von höherer Ordnung in bezug auf die Aromatenkonzentration.

Eine einfache Interpretation ist nicht mehr möglich.

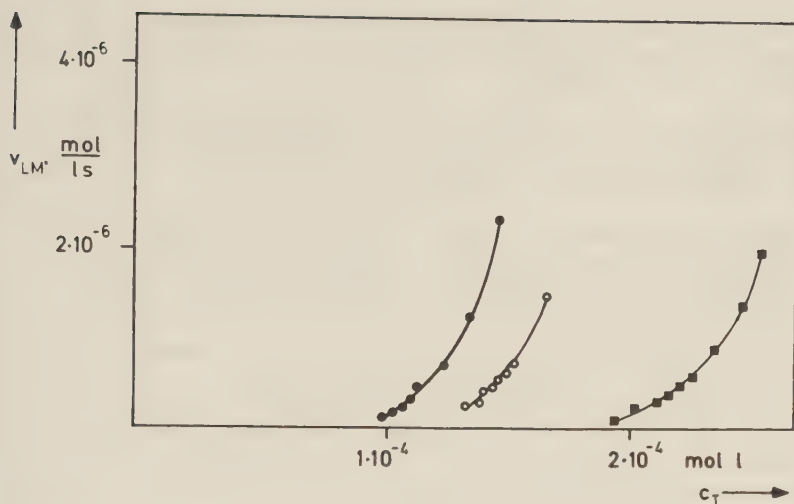


Abbildung 4. 13:

Radikalbildungsrate in Abhängigkeit von der Triplettkonzentration bei verschiedenen Einwagekonzentrationen

● : $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

■ : $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

○ : $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

4. 2.5

Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen zur sensibilisierten photochemischen Lösungsmittelzersehung

Auch die Lumineszenzspektren der azaanalogen Phenanthrene in Alkohol-Äther-Matrix bei 77 K ändern sich bei intensiver UV-Bestrahlung in charakteristischer Weise.

Abbildung 4. 14 zeigt das Spektrum von 2, 8-DAP vor der Bestrahlung. Nach einer Bestrahlungsdauer von 20 Minuten scheint die Phosphoreszenz intensiver und die Fluoreszenz weniger intensiv geworden zu sein.

Wendet man die in 3. 2. 6 beschriebene Aufnahmetechnik zur Trennung von Phosphoreszenz und Fluoreszenz an, so ergibt sich ein Spektrum, das in Abbildung 4. 16 dargestellt ist.

Neben der etwas schwächer gewordenen Fluoreszenzemission des 2,8-DAP ist eine zusätzliche Bande entstanden, deren Abklingzeit ebenfalls im Nanosekundenbereich liegt.

Bildet man die Differenz zwischen der Emissionsintensität der Spektren in den Abbildungen 4. 15 und 4. 16, so erhält man die ursprüngliche Phosphoreszenz, allerdings in der gleichen Weise abgeschwächt wie die Fluoreszenz. (Abb. 4. 17)

Die neuentstandene Bande ist breit, strukturlos und recht intensiv. Sie ähnelt einer Excimerenbande.

Ihre Intensität zeigt in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer das gleiche Verhalten wie die Lösungsmittelradikalsignale der ESR-Spektren.

Läßt man die Probe auftauen, so verschwindet die Bande nach einiger Zeit wieder.

Die einzelnen Verbindungen unterscheiden sich in der Lage dieser Bande.

Bei den Phenanthrolinen überlagert sie die Phosphoreszenzemission, bei den Diazaphenanthrenen mit einem Diazinring und den Benzonaphthyridinen ist sie zu höheren Wellenzahlen verschoben und liegt zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz.

Bei Phenanthren und den Monoazaphenanthrenen konnte die Bande überhaupt nicht beobachtet werden.

1, 7-DAP	19800	1, 5-DAP	23400
1, 8-DAP	19800	1, 6-DAP	23100
1, 9-DAP	19500	2, 5-DAP	verborgen
1, 10-DAP	21800	2, 6-DAP	verborgen
2, 7-DAP	19500	4, 5-DAP	24800
2, 8-DAP	20400	4, 6-DAP	23200
2, 9-DAP	19600	1, 3-DAP	verborgen
3, 7-DAP	21200	2, 3-DAP	25000
3, 8-DAP	20200	3, 4-DAP	24500
4, 7-DAP	19900	5, 6-DAP	22000

Tabelle 4. 5: Lage der durch Bestrahlung entstandenen Bande in cm^{-1}

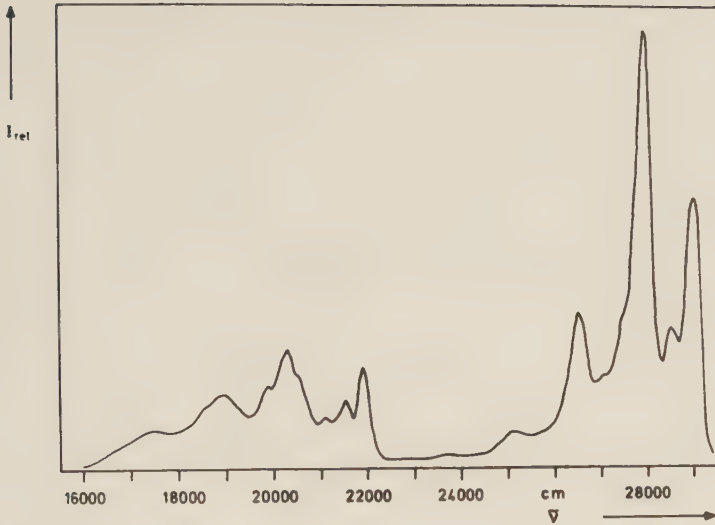


Abbildung 4. 14:

Lumineszenzspektrum von 2,8-DAP vor der Bestrahlung

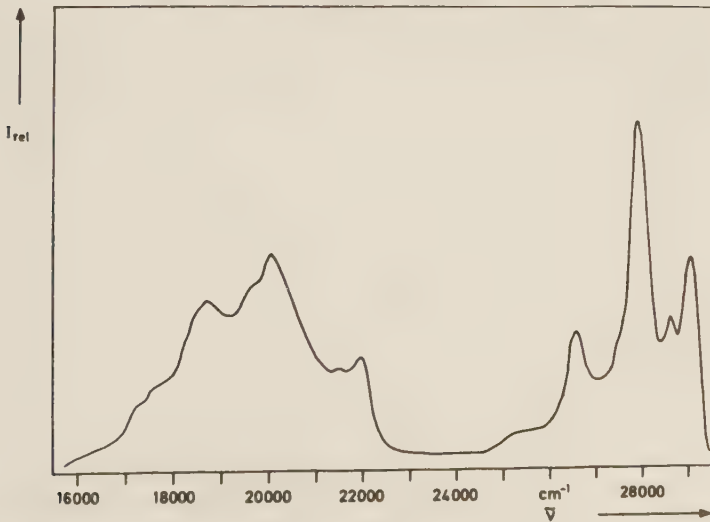


Abbildung 4. 15:

Lumineszenzspektrum von 2,8-DAP nach der Bestrahlung

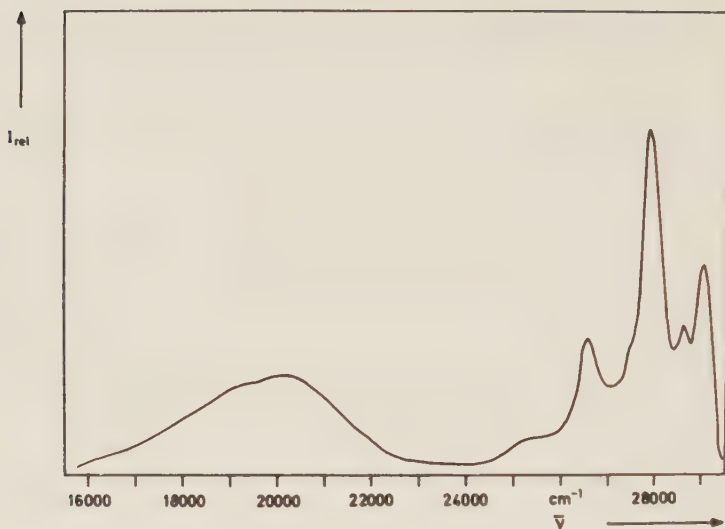


Abbildung 4. 16:

Lumineszenzspektrum von 2,8-DAP nach der Bestrahlung
- Fluoreszenzanteil -

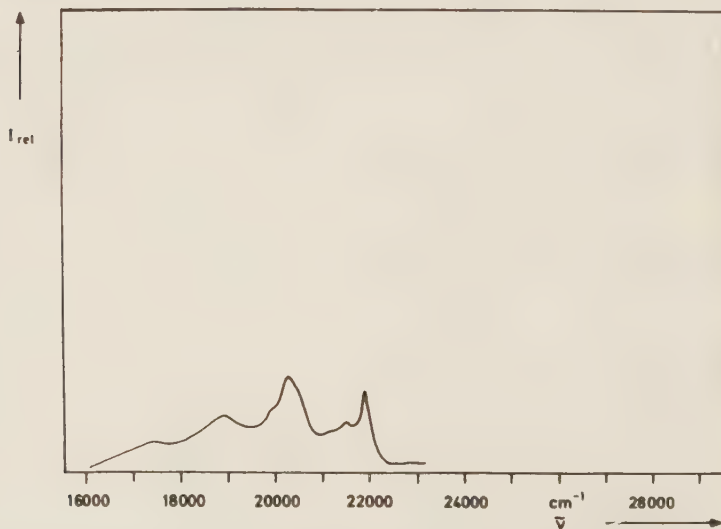


Abbildung 4. 17:

Lumineszenzspektrum von 2,8-DAP nach der Bestrahlung
- Phosphoreszenzanteil -

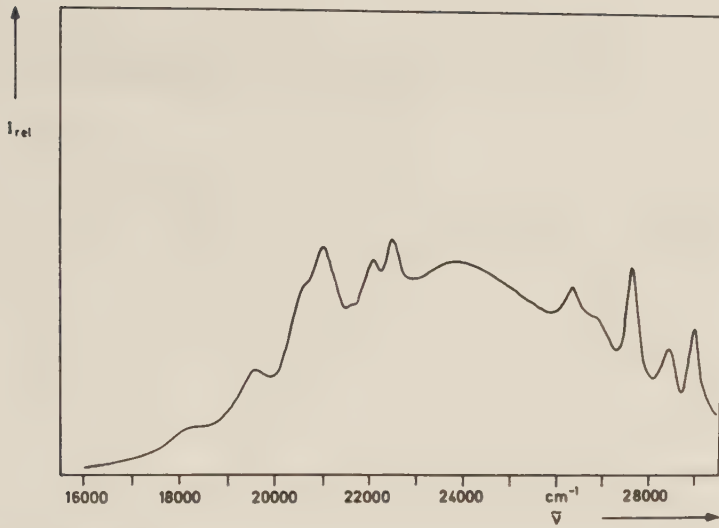


Abbildung 4. 18:

Lumineszenzspektrum von 1,6-DAP nach der Bestrahlung

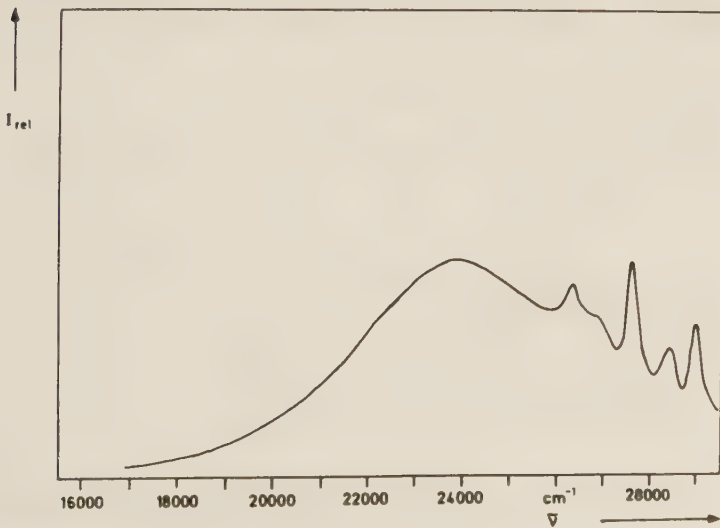


Abbildung 4. 19:

Lumineszenzspektrum von 1,6-DAP nach der Bestrahlung
- Fluoreszenzanteil -

4.2.6 Zusammenfassende Interpretation der sensibilisierten photochemischen Zersetzung des Lösungsmittels

Die bisher veröffentlichten Ergebnisse zur sensibilisierten photochemischen Lösungsmittelzerseztung lassen sich auch auf Lösungen von Phenanthren und seiner Mono- und Diazaanaloge in einem Alkohol-Äther-Kohlenwasserstoffgemisch übertragen.

Es handelt sich um einen biphotonischen Vorgang, wobei die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel aus einem höher angeregten Triplettniveau heraus erfolgt.

Die Radikalbildungsrate ist jedoch nicht nur von der Strahlungintensität und von der Sensibilisatorkonzentration abhängig, sondern auch vom verwendeten Sensibilisator selbst.

Die Radikalbildungsraten unterscheiden sich bei den einzelnen Verbindungen um den Faktor 40.

Diese Radikalbildungsrate ist von einer Vielzahl von photophysikalischen Konstanten abhängig, was eine Interpretation außerordentlich erschwert.

Daher wurde die Radikalbildungsrate auf die jeweilige Triplettkonzentration bezogen. Es zeigt sich, daß alle Verbindungen drei Gruppen zuzuordnen sind:

- Phenanthren und die Monoazaphenanthrene ohne 5-MAP: geringe Aktivität
- Phenanthroline: mittlere Aktivität
- Diazaphenanthrene mit einem Diazinring und Benzonaphthyridine: höhere Aktivität

Die Geschwindigkeit der Lösungsmittelradikalbildung bezogen auf die Triplettkonzentration ist von vier photophysikalischen Größen des Moleküls abhängig:

- Extinktionskoeffizient der Triplett-Triplett-Absorption
- Geschwindigkeit der $T_1 \leftarrow T_n$ - Desaktivierung
- Geschwindigkeit der Interkombination $S_n \leftarrow T_n$
- Geschwindigkeit der Energieübertragung

Die Größen sind im einzelnen nicht zu bestimmen. Es läßt sich lediglich abschätzen, daß die Geschwindigkeitskonstante der Energieübertragung in der Größenordnung von 10^4 s^{-1} liegt.

Der entscheidende Schritt des gesamten Vorgangs ist die eigentliche Energieübertragung auf das Lösungsmittelmolekül.

Zwei mögliche Mechanismen werden in der Literatur diskutiert:

- Resonanz-Wechselwirkung (FÖRSTER-DEXTER)
- Bildung eines Komplexes zwischen angeregtem Sensibilisatormolekül und Lösungsmittelmolekül

Die hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse lassen eher auf einen Mechanismus schließen, der die Bildung eines Komplexes zwischen den beiden Molekülen voraussetzt. Diese Annahme stützt sich im wesentlichen auf zwei Beobachtungen:

1) 1, 10-DAP und 4, 5-DAP haben gegenüber den anderen Verbindungen der jeweiligen Gruppe eine deutlich höhere Aktivität. Bei diesen beiden Verbindungen - bei keiner anderen - ist die Ausbildung eines chelatartigen Komplexes mit einem Lösungsmittelmolekül möglich.

Die Eigenschaften der π -Elektronensysteme der beiden Verbindungen weichen nicht sonderlich von denen der anderen azaanalogen Phenanthrene ab. Die Geschwindigkeit der Energieübertragung ist offenbar mehr von sterischen Faktoren abhängig; die elektronischen Eigenschaften ändern sich nicht.

Dieses Verhalten läßt sich sehr viel leichter durch die Annahme einer Exciplexbildung erklären als durch Resonanzwechselwirkung, die wesentlich durch die elektronischen Eigenschaften des π -Systems bestimmt ist.

2) Nach erfolgter Energieübertragung trägt das Sensibilisatormolekül nicht mehr zur photostationären Triplettkonzentration bei. Ursache ist jedoch nicht eine "paramagnetische Löschung" durch in der Nähe befindliche Radikale. Die Existenz einer solchen paramagnetischen Löschung ist seit längerem in der Diskussion und wird in neueren Arbeiten bestritten. (131, 150, 154, 157)

Es konnte vielmehr gezeigt werden, daß im Laufe der Bestrahlung eine neue Fluoreszenzbande auftaucht, während das ursprüngliche Sensibilisatorspektrum zwar unverändert bleibt, in der Intensität jedoch absinkt.

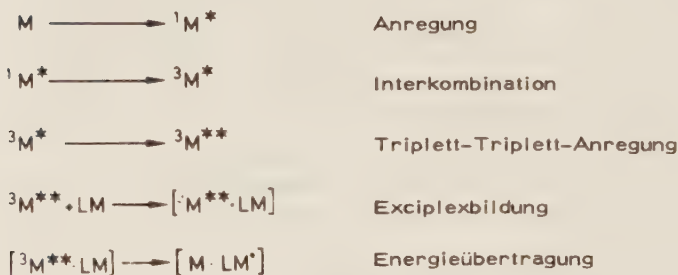
Ursache der geringer werdenden Triplettkonzentration ist nicht eine Verkürzung der Lebensdauer durch Löschung, sondern das Entstehen eines metastabilen, intensiv fluoreszierenden Zwischenprodukts.

Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen Komplex zwischen Sensibilisatormolekül und Lösungsmittelradikal, der erst bei höherer Temperatur wieder zerfällt.

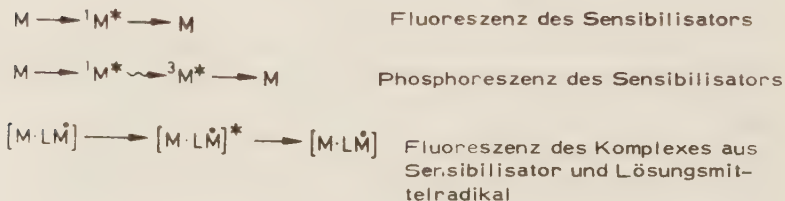
Jedes Sensibilisatormolekül kann daher nur eine einzige Energieübertragung durchführen. Die experimentellen Ergebnisse stehen hierzu nicht im Widerspruch: In keinem Fall übersteigt die Menge der gebildeten Lösungsmittelradikale die der Sensibilisatormoleküle.

Wenn aber Sensibilisator und Lösungsmittelmolekül nach der Energieübertragung als Komplex vorliegen, ist die Annahme eines Komplexes als Übergangszustand bei der Energieübertragung sinnvoll.

Nach diesen Ergebnissen läßt sich der Mechanismus der sensibilisierten photochemischen Lösungsmittelzerersetzung wie folgt formulieren:



Die Lumineszenzerscheinungen lassen sich auf folgende Vorgänge zurückführen:



Bei höherer Temperatur ist der Komplex aus Sensibilisator und Lösungsmittelradikal nicht stabil.

Ein Zusammenhang zwischen photosensibilisierender Wirkung und den Nullfeldaufspaltungsparametern (144) konnte für die vorliegende Verbindungsklasse nicht festgestellt werden.

Die Elektronenverteilung im ersten angeregten Triplettzustand ist nur einer von mehreren Faktoren, die in der Lage sind, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion zu beeinflussen.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Phenanthren sowie 26 Mono- und Diazaphenanthrene wurden im angeregten Triplettzustand ESR- und lumineszenzspektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse lassen sich unter drei Gesichtspunkten zusammenfassen.

Nullfeldaufspaltungsparameter

Durch die Wechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen des Triplettzustands wird die Entartung der drei Komponenten des Triplett-niveaus aufgehoben. Die Größe dieser Aufspaltung wird durch die Parameter D und E beschrieben, die Aufschluß über die Verteilung der beiden ungepaarten Elektronen liefern können.

In fast allen Fällen konnten D und E – immer jedoch D^* – bestimmt werden, ein Parameter, dessen Aussagekraft eingeschränkt ist. Zur Erleichterung der Interpretation wurden die Nullfeldaufspaltungsparameter – ausgehend von vorhandenen CNDO-Elektronendichteberechnungen – abgeschätzt. Trotz des sehr einfachen Verfahrens lagen die Ergebnisse in der richtigen Größenordnung. Bei Phenanthren und den Monoazaphenanthrenen konnte auch die relative Abstufung der D-Werte richtig wiedergegeben werden.

Die Unterschiede der Nullfeldaufspaltung zwischen den einzelnen Verbindungen sind gering. Es handelt sich in allen Fällen um $\pi\pi^*$ -Triplett-niveaus. Bei den Diazaphenanthrenen mit einem Diazinring liegt eine deutliche Kopplung mit $n\pi^*$ -Niveaus vor. Diese Kopplung sollte auch bei den Benzonaphthyridinen zu beobachten sein; ihr Einfluß auf die Nullfeldaufspaltung wird jedoch durch Geometrieänderungen kompensiert.

Strahlungslose Desaktivierung des Triplett-niveaus

Durch Vergleich zwischen Phosphoreszenzintensität und Intensität der ESR-Signale lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten für die strahlende und strahlungslose Desaktivierung des Triplett-niveaus bestimmen.

Beide Vorgänge sind bei allen Azaanalogen des Phenanthrens gegenüber der Stammverbindung beschleunigt, wobei in der Regel die strahlende Desaktivierung stärker anwächst als die strahlungslose. Bei den symmetrischen Phenanthrolinen dominiert deutlich die strahlungslose Desaktivierung.

Sensibilisierte photochemische Zersetzung des Lösungsmittels

Aromatische Verbindungen sensibilisieren die photochemische Zersetzung des Lösungsmittels. Es handelt sich hierbei um einen bi-photonischen Mechanismus, der über den angeregten Triplettzustand des Aromaten verläuft.

Die photosensibilisierende Wirkung der einzelnen Verbindungen, weist große Unterschiede auf und ist von einer Vielzahl von physikalischen Größen abhängig.

Um Aufschluß über die entscheidenden Einflußgrößen zu gewinnen, wurde die Gesamtreaktion so weit wie möglich in Teilreaktionen zerlegt und deren Geschwindigkeitskonstanten einzeln bestimmt.

Es zeigte sich hierbei, daß vor allem vier Größen von Bedeutung sind: Die Population des ersten angeregten Triplettzustands, das Ausmaß der Triplett-Triplett-Anregung in ein höheres Triplettniveau, die Geschwindigkeit der Energieübertragung auf das Lösungsmittel, sowie das Ausmaß der Konkurrenzprozesse wie strahlungslose Desaktivierung und Interkombination in das Singulettssystem.

Die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten der Energieübertragung wurde zu 10^4s^{-1} abgeschätzt.

Bei der Bestrahlung der Meßlösungen tauchte eine zusätzliche Fluoreszenzemission auf. Verantwortlich hierfür ist die Bildung eines Exciplexes zwischen dem Sensibilisatormolekül und dem Lösungsmittelradikal, das durch die Energieübertragung gebildet worden ist.

Der entscheidende Schritt der Energieübertragung zwischen angeregtem Sensibilisatormolekül und dem Lösungsmittelmolekül ist wahrscheinlich ebenfalls an die Ausbildung eines Komplexes gebunden, über dessen mögliche Geometrie jedoch keine Aussagen gemacht werden können. Auffällig ist in diesem Zusammenhang die deutlich erhöhte Aktivität derjenigen Verbindungen, die aufgrund der Stellung der Stickstoffatome zu Ausbildung chelatartiger Komplexe geeignet sind.

6 ANHANG

6.1 Literaturverzeichnis

6.1.1 Literatur zum Abschnitt 1 (Einleitung)

- 1 Th. Bluhm, H.-H. Perkampus, J.V. Knop
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 116 (1973)
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 1251 (1972)
- 2 A. Jabłoński
Z. Phys. 94, 38 (1935)
- 3 G.N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel
J. Am. Chem. Soc. 63, 3005 (1941)
- 4 J. Młochowski, W. Sliwa, L. Achremowicz
Rocz. Chem. 48, 787 (1974)
- 5 H.-H. Perkampus
Z. Naturforsch. 22a, 1430 (1967)
- 6 H.-H. Perkampus, B. Bejahti
J. Heterocycl. Chem. 11, 511 (1974)
- 7 H.-H. Perkampus, Th. Bluhm
Tetrahedron 28, 2099 (1972)
- 8 H.-H. Perkampus, G. Kassebeer
Liebigs A. Chem. 696, 1 (1966)
- 9 H.-H. Perkampus, G. Kassebeer, P. Müller
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 40 (1967)
- 10 H.-H. Perkampus, P. Müller, J.V. Knop
Z. Naturforsch. 26b, 83 (1971)
- 11 H.-H. Perkampus, A. Knop
Z. Naturforsch. 23a, 849 (1968)
- 12 H.-H. Perkampus, A. Knop, J.V. Knop
Z. Naturforsch. 23a, 840 (1968)
- 13 H.-H. Perkampus, W. Rother
Spectrochim. Acta 30a, 597 (1974) .
- 14 W. Sliwa, J. Młochowski
Rocz. Chem. 50, 695 (1976)
- 15 E. Wiedemann
Ann. Phys. Leipzig 34, 446 (1888)

6.1.2 Magnetische Resonanz im Triplettzustand
Grundlegende Arbeiten und Übersichtsartikel

- 16 A. Abragam, M.H. Pryce
Proc. Roy. Soc. A205, 135 (1951)
- 17 J. Baranowski, T. Cukierda, B. Jezowska-Trzebiatowska
Chem. Phys. Lett. 39, 606 (1976)
- 18 M.S. de Groot, J.H. van der Waals
Mol. Phys. 2, 333 (1959)
Mol. Phys. 3, 192 (1959)
- 19 M. Gueron
in: A. Lamola, Creation and Detection of the Excited State Vol. 1a
- 20 C.A. Hutchison, B.W. Mangum
J. Chem. Phys. 29, 952 (1958)
J. Chem. Phys. 34, 908 (1961)
- 21 C.A. Hutchison
in: A. Zahlan, The Triplet State, Cambridge 1967
- 22 W. Heisenberg
Z. Phys. 16, 499 (1926)
- 23 Ph. Kottis
Ann. Phys. Paris 459 (1969)
- 24 Ph. Kottis, R. Lefèvre
J. Chem. Phys. 39, 39 (1963)
J. Chem. Phys. 41, 379 (1964)
- 25 H.M. McCounell
Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 45, 172 (1959)
- 26 S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita
Molecular Spectroscopy of the Triplet State
Englewood Cliffs N. J., 1969
- 27 R. McWeeny
Spins in Chemistry, New York 1970
- 28 C.P. Poole
Electron Spin Resonance, New York 1967

6. 1. 3 Berechnung von Nullfeldaufspaltungsparametern

- 29 S. A. Boorstein, M. Gouterman
J. Chem. Phys. 39, 2443 (1963)
- 30 J. A. R. Coope, J. B. Farmer, C. L. Gardener, C. A. McDowell
J. Chem. Phys. 42, 54 (1965)
- 31 Y. Gondo, A. H. Maki
J. Chem. Phys. 50, 3270 (1968)
- 32 Y. Gondo, Y. Kanda
Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3943 (1970)
- 33 H. Hameka
Mol. Phys. 1, 358 (1958)
J. Chem. Phys. 31, 315 (1959)
- 34 H. Hayashi, S. Nagakura
Mol. Phys. 24, 801 (1972)
- 35 J. Higuchi
J. Chem. Phys. 39, 1847 (1963)
- 36 J. deJong, C. MacLean
Chem. Phys. Lett. 5, 424 (1970)
- 37 J. deJong, C. MacLean
Theor. Chim. Acta 21, 98 (1971)
- 38 S. R. Langhoff, E. R. Davidson, C. W. Kern
J. Chem. Phys. 63, 4800 (1975)
- 39 J. W. McIver, H. F. Hameka
J. Chem. Phys. 45, 767 (1966)
- 40 R. McWeeny
J. Chem. Phys. 34, 399 (1961)
- 41 R. McWeeny, T. E. Peacock
Proc. Phys. Soc. Part A 70, 41 (1957)
- 42 H. Sternlicht
J. Chem. Phys. 38, 2316 (1963)
- 43 J. H. van der Waals, G. ter Maaten
Mol. Phys. 8, 301 (1964)

6.1.4 Nullfeldaufspaltungsparameter von Aromaten im Triplett-zustand

- 44 M. Baiwir
Chem. Phys. Lett. 9, 482 (1971)
- 45 M. Baiwir
J. Mol. Struct. 19, 419 (1973)
- 46 M. Batley, R. Bramley
Chem. Phys. Lett. 15, 337 (1972)
- 47 F.B. Bramwell, J. Gendell
J. Chem. Phys. 58, 420 (1973)
- 48 R. Bramley, B.J. McCool
Mol. Phys. 29, 649 (1975)
- 49 R.W. Brandon, R.E. Gerkin, C.A. Hutchison
J. Chem. Phys. 12, 3717 (1964)
- 50 J.S. Brinen, J.G. Koren, W.G. Hodgson
J. Chem. Phys. 44, 3095 (1966)
- 51 J.S. Brinen, M.K. Orloff
J. Chem. Phys. 45, 4747 (1966)
- 52 H. Bulska, A. Chodkowska, A. Grabowska
Chem. Phys. Lett. 12, 508 (1972)
- 53 H. Bulska, A. Chodkowska, A. Grabowska, B. Pakuła, Z. Slamina
J. Lumin. 10, 39 (1975)
- 54 D.M. Burland, J. Schmidt
Mol. Phys. 22, 19 (1971)
- 55 Y. Chan, M. Sharnoff
J. Lumin. 3, 155 (1970)
- 56 A. Chodkowska
Chem. Phys. Lett. 24, 11 (1974)
- 57 A. Chodkowska, A. Grabowska, J. Herbich
Chem. Phys. Lett. 51, 365 (1977)
- 58 A. Chodkowska, Z.R. Grabowski
Chem. Phys. Lett. 24, 11 (1974)
- 59 R.F. Clements, M. Sharnoff
Chem. Phys. Lett. 7, 4 (1970)
- 60 A. Cullick, R. Gerkin
Chem. Phys. Lett. 42, 589 (1976)
- 61 M.A. El-Sayed, A.A. Gwaiz, C.T. Lin
Chem. Phys. Lett. 16, 281 (1972)

- 62 L.I. Epstein
J. Chem. Phys. 56, 1779 (1972)
- 63 R.P. Frosch, A.M. Ponte Goncalves, C.A. Hutchison
J. Chem. Phys. 58, 5209 (1973)
- 64 Y. Gondo, A.H. Maki
J. Phys. Chem. 72, 3215 (1968)
- 65 J.-Ph. Grivet
Chem. Phys. Lett. 11, 267 (1971)
- 66 M.S. de Groot, I.A.M. Hesselmann, J.H. van der Waals
Mol. Phys. 16, 45 (1969)
- 67 M.S. de Groot, I.A.M. Hesselmann, F.J. Reinders, J.H. v. d. Waals
Chem. Phys. Lett. 3, 45 (1969)
- 68 E.T. Harrigan, N. Hirota
J. Am. Chem. Soc. 97, 6647 (1975)
- 69 E.T. Harrigan, T.C. Wong, N. Hirota
Chem. Phys. Lett. 14, 549 (1972)
- 70 H. Hayashi, S. Nagakura
Chem. Phys. Lett. 18, 63 (1973)
- 71 H. Hayashi, S. Nagakura
Mol. Phys. 27, 969 (1974)
- 72 J. Higuchi, T. Ito, M. Yagi, M. Minagawa, M. Bunden
Chem. Phys. Lett. 35 (1975)
Chem. Phys. Lett. 46 (1977)
- 73 C.A. Hutchison, J.S. King
J. Chem. Phys. 58, 392 (1973)
- 74 C.A. Hutchison, V.H. McCann
J. Chem. Phys. 61, 820 (1974)
- 75 J. deJong
J. Magn. Reson. 9, 185 (1973)
- 76 G. Kothandaraman, D.S. Tinti
Chem. Phys. Lett. 19, 225 (1973)
- 77 A.G. Motten, A.L. Kwiram
Chem. Phys. Lett. 45, 217 (1977)
- 78 J.A. Mucha, D.W. Pratt
Chem. Phys. Lett. 37, 40 (1976)
- 79 T.S. Lin
Chem. Phys. Lett. 28, 77 (1974)
- 80 J. Mispelter
Chem. Phys. Lett. 10, 539 (1971)

- 81 A.M. Nishimura, J.S. Vincent
Chem. Phys. Lett. 11, 609 (1971)
- 82 M.K. Orloff, J.S. Brinen
J. Chem. Phys. 47, 3999 (1967)
- 83 H. Schmidt, R. Zellhofer
Z. Phys. Chem.
- 84 M. Sharnoff, E.B. Iturbe
J. Chem. Phys. 62, 145 (1975)
- 85 S. Siegel, H.S. Judeikis
J. Phys. Chem. 70, 2201 (1966)
- 86 B. Smaller, E.C. Avery, J.R. Remko
J. Chem. Phys. 46, 3976 (1967)
- 87 C. Thomson
Mol. Phys. 10, 309 (1966)
- 88 J.S. Vincent
J. Chem. Phys. 54, 2237 (1971)
- 89 J.S. Vincent, A.H. Maki
J. Chem. Phys. 42, 865 (1965)
J. Chem. Phys. 39, 308^P (1963)
- 90 E. Wasserman, R. Hutton, F. Bramwell
J. Am. Chem. Soc. 98, 7429 (1976)
- 91 E. Wasserman, L.C. S. der, W.A. Yager
J. Chem. Phys. 41, 1763 (1964)

6.1.5 Lumineszenz

- 92 D.A. Antheunis, J. Schmidt, J.H. van der Waals
Chem. Phys. Lett. 6, 255 (1970)
- 93 J.B. Birks
Photophysics of Aromatic Molecules, London 1970
- 94 H. Basara, Z. Ruziewicz
J. Lumin. 6, 212 (1973)
- 95 Th. Bluhm, H.-H. Perkampus, J.V. Knop
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 1251 (1972)
- 96 J.S. Brinen, D.D. Rosebrook, R.C. Hirt
J. Phys. Chem. 67, 2651 (1963)
- 97 H. Dewey, S.G. Hadley
Chem. Phys. Lett. 12, 57 (1971)

- 98 M. A. El-Sayed
J. Chem. Phys. 38, 2834 (1963)
- 99 M. A. El-Sayed, W. R. Moomew, J. B. Chodak
Chem. Phys. Lett. 20, 11 (1973)
- 100 G. Favoro, F. Masetti, U. Mazzucato
Spectrochim. Acta 27A, 921 (1971)
- 101 G. Gennari, G. Galizzo, G. Cauzzo
Gazz. Chim. Ital. 104, 535 (1974)
- 102 W. Haller
Dissertation, Düsseldorf 1977
- 103 B. R. Henry, W. Siebrand
J. Chem. Phys. 54, 1072 (1971)
- 104 N. S. Hush, A. S. Cheung, P. R. Hilton
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 7, 385 (1975)
- 105 J. D. Laposa, E. C. Lim
J. Chem. Phys. 42, 3025 (1965)
- 106 E. C. Lim, J. M. H. Yu
J. Chem. Phys. 47, 3270 (1967)
- 107 C. T. Lin, J. A. Stikeleather
Chem. Phys. Lett. 38, 561 (1976)
- 108 F. Masetti, U. Mazzucato, J. B. Birks
Chem. Phys. 9, 301 (1975)
- 109 F. Masetti, U. Mazzucato, G. Galliazo
J. Lumin. 4, 8 (1971)
- 110 D. S. McClure
J. Chem. Phys. 20, 682 (1952)
- 111 J. R. McDonald, L. E. Brus
J. Chem. Phys. 61, 3895 (1974)
- 112 A. M. Nishimura, D. S. Tinti
Chem. Phys. Lett. 13, 278 (1972)
- 113 H. -H. Perkampus, A. Knop
Z. Naturforsch. 23a, 849 (1968)
- 114 M. G. Prais, D. F. Heller, K. F. Freed
Chem. Phys. 6, 331 (1974)
- 115 F. H. Quina, F. A. Carroll
J. Am. Chem. Soc. 98, 6 (1976)
- 116 H. Rau, H. Bisle
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 281 (1973)
- 117 G. W. Robinson, R. P. Frosch
J. Chem. Phys. 38, 1187 (1963)

- 118 R. A. Schadee, J. Schmidt, J. H. van der Waals
Chem. Phys. Lett. 41, 435, (1976)
 - 119 B. Sharf
Chem. Phys. Lett. 19, 35 (1973)
 - 120 H. Sixl
Dissertation, Stuttgart 1971
 - 121 W. Siebrand
Chem. Phys. Lett. 9, 157 (1971)
 - 122 W. Siebrand, M. Z. Zgierski
Chem. Phys. Lett. 58, 8 (1978)
 - 123 W. Siebrand, M. Z. Zgierski
Chem. Phys. Lett. 35, 151 (1975)
 - 124 W. Siebrand, M. Z. Zgierski
Chem. Phys. Lett. 37, 412 (1976)
 - 125 D. N. de Vries Reilingh, R. P. H. Rettschnick
J. Chem. Phys. 54, 2722 (1971)
 - 126 M. A. West, K. J. McCallum, R. J. Woods
Trans. Faraday Soc. 66, 2135 (1970)
 - 127 H. Yamaguchi, T. Ikeda, H. Mametsuka
Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 1118 (1975)
6. 1. 6 Sensibilisierte photochemische Zersetzung des Lösungsmittels
- 128 M. F. Alfimow, N. J. Buben, A. I. Pristupa, V. N. Schemschew
Opt. Spektrosk. 20, 424 (1966)
 - 129 O. A. Asisowa, Z. P. Gribowa, L. P. Kajuschin, M. K. Pulatowa
Photochem. Photobiol. 1966, 763
 - 130 H. Bäckström, K. Sandros
Acta Chem. Scand. 14, 48 (1960)
 - 131 V. Breuninger
Dissertation, Stuttgart 1973
 - 132 J. S. Brinen
in: J. S. Lin, Molecular Luminescence, New York 1969
 - 133 S. Cannistraro, A. van den Vorst
Biochim. Biophys. Acta 476, 166 (1977)
 - 134 C. Chachaty, E. Hayon
J. Chem. Phys. 60, 1115 (1974)

- 135 V. Cholmogorow, E. Baranow, A. Terenin
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 149, 142 (1963)
- 136 Z.P. Gribowa, L.P. Kajuschin
Biofizika 9, 627 (1964)
- 137 N. Hirota
J. Chem. Phys. 43, 3354 (1965)
- 138 N. Hirota, C.A. Hutchison jr.
J. Chem. Phys. 42, 2869 (1965)
- 139 J.L. Kroop, J.L. Lou
J. Phys. Chem. 75, 2690 (1971)
- 140 P.F. Jones
J. Chem. Phys. 49, 3730 (1968)
- 141 H.S. Judeikis, S. Siegel
J. Chem Phys. 43, 3625 (1965)
- 142 D. Lavalette
C.R. Acad. Sci. Paris Ser. B 266, 279 (1968)
- 143 J. Moan
Photochem. Photobiol. 25, 591 (1977)
- 144 T.A. Moore, A.B. Montgomery, A.L. Kwiram
Photochem. Photobiol. 24, 83 (1976)
- 145 H. Neubacher, F. Lenci
Photochem. Photobiol. 17, 31 (1973)
- 146 K. Shimokoshi, Y. Mori, I. Tanaka
Bull. Chem. Soc. Jpn. 40, 302 (1967)
- 147 S. Siegel, K. Eisenthal
J. Chem. Phys. 42, 2494 (1965)
- 148 S. Siegel, H. Judeikis
J. Chem. Phys. 43, 343 (1965)
- 149 S. Siegel, H. Judeikis
J. Chem. Phys. 41, 648 (1964)
- 150 B. Smaller, E.C. Avery, J.R. Remko
J. Chem. Phys. 42, 2608 (1965)
- 151 B.N. Srinivasan, M. Kinoshita, J.W. Rabalais, S.P. McGlynn
J. Chem. Phys. 48, 1924 (1968)
- 152 P.J. Sullivan, W.S. Koski
J. Am. Chem. Soc. 86, 159 (1964)
- 153 A. Terenin, V. Rylkow, V. Cholgomorow
Photochem. Photobiol. 1966, 543

- 154 H. Tsobomura, R. S. Mulliken
J. Am. Chem. Soc. 82, 5966 (1960)
- 155 A. van de Vorst, Y. Lion
Photochem. Photobiol. 21, 85 (1975)
- 156 W. R. Ware
in: Creation and Detection of the Excited State, New York 1974
- 157 P. Yuster, S. I. Weissman
J. Chem. Phys. 17, 1181 (1949)
- 158 H. Mauser
Formale Kinetik, Düsseldorf 1974

6.2 Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

B	Magnetische Induktion, "Feldstärke"
B _{min}	Nulldurchgang des $\Delta M=2$ -Signals
B ₀	untere Grenze der Triplettresonanzfelder
B ^I	stationäres Resonanzfeld (Tab. 2. 2)
c _{k, i}	Ladungsdichte im Molekülorbital k am Zentrum i
D, E, D*	Nullfeldaufspaltungsparameter
E	Energie
g, g _{ij}	g-Faktor, Matricelemente des g-Tensors
h	PLANCK-Wirkungsquantum
$\hat{H}_Z$	HAMILTON-Operator für die Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Magnetfeld
$\hat{H}_S$	HAMILTON-Operator für die Wechselwirkung zwischen den Spinnmomenten zweier Elektronen
$\hat{H}_{SS}$	HAMILTON-Operator für die Spin-Spin-Wechselwirkung zweier ungepaarter Elektronen eines Moleküls
$\hat{H}_{SSZ}$	HAMILTON-Operator für die Spin-Spin-Wechselwirkung im Magnetfeld
$\hat{H}_{LS}$	HAMILTON-Operator der Spin-Bahn-Kopplung
k	Geschwindigkeitskonstante (Abb. 3. 1)
LM	Lösungsmittelmolekül
LM [•]	Lösungsmittelradikal
M	Aromatisches Molekül im Grundzustand
i _{M*}	Aromatisches Molekül im ersten Anregungszustand der Multiplizität i
l, m, n	Richtungscosinus
q	Anteil der Phosphoreszenz an der Gesamtdesaktivierung des Triplett-niveaus
r	Abstandsvektor zwischen zwei Elektronen
r _i	Komponente von r in i-Richtung
$\hat{S}, \hat{S}_i$	Mehrelektronenspinoperator, Komponente in i-Richtung
S _i	Singulett-niveau, i-ter Elektronenanregungszustand

T_i	Triplettniveau, i-ter Elektronenanregungszustand
X, Y, Z	Nullfeldaufspaltungsparameter
W	Energie (nur wenn Verwechslung mit Nullfeldauf - spaltungsparameter E möglich)
$\langle \alpha , \langle \beta $	Basisvektoren zur Beschreibung des Elektronenspins
Γ	Irreduzible Darstellung
ε	Extinktionskoeffizient
ϑ	Raumwinkel
θ	Spinfunktion
φ	Raumwinkel
ϕ_k	Ortsfunktion des k-ten Elektronenanregungszustands
ψ	vollständige Wellenfunktion

6.3 Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 2. 1:	ZEEMAN-Aufspaltung eines Triplettniveaus	13
Abb. 2. 2:	Geometrisches und magnetisches Koordinatensystem	16
Abb. 2. 3:	Nullfeldaufspaltung eines Triplettniveaus	18
Abb. 2. 4:	Aufspaltung eines Triplettniveaus im Magnetfeld	23
Abb. 2. 5:	Energie der Triplettniveaus in Abhängigkeit von der Orientierung zum Magnetfeld	24
Abb. 2. 6:	Triplet-ESR-Spektrum	28
Abb. 2. 7:	Magnetophotoselektion	33
Abb. 2. 8:	Magnetophotoselektion : Spektren	34
Abb. 2. 9:	$\Delta M=2$ -Signal von 5-MAP	38
Abb. 2. 10:	Zusammenhang zwischen berechneten und experimentellen D-Parametern der Monoazaphenanthrene	45
Abb. 2. 11:	Zusammenhang zwischen berechneten und experimentellen D-Parametern der anderen Verbindungen	46
Abb. 2. 12:	Zusammenhang zwischen berechneten und experimentellen E-Parametern	46
Abb. 2. 13:	Elektronendichteverteilung bei Phenanthren und Anthracen	47
Abb. 2. 14:	Korrelation zwischen Triplettlebensdauer und D	51
Abb. 3. 1:	JABLONSKI-DIAGRAMM	54
Abb. 3. 2:	Möglichkeiten der Spin-Bahn-Kopplung	59
Abb. 3. 3:	Blockdiagramm der Lumineszenzapparatur	66
Abb. 3. 4:	Lumineszenzspektrum von 1, 5-DAP	69
Abb. 3. 5:	Lumineszenzspektrum von 1, 6-DAP	70
Abb. 3. 6:	Lumineszenzspektrum von 2, 5-DAP	70
Abb. 3. 7:	Lumineszenzspektrum von 2, 6-DAP	71
Abb. 3. 8:	Lumineszenzspektrum von 4, 6-DAP	71
Abb. 3. 9:	Wahrscheinliche Kopplungsmechanismen bei Aromaten	73
Abb. 4. 11:	Radikal- und Triplettsignalintensität in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer	80
Abb. 4. 2:	ESR-Signal des Bestrahlungsprodukts	80
Abb. 4. 3:	ESR-Signal des Äthoxyradikals	80
Abb. 4. 4:	Triplettkonzentration in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer	83
Abb. 4. 5:	Konzentration der Lösungsmittelradikale in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer	83
Abb. 4. 6:	Reaktionsschema für die Lösungsmittelzersetzung	86
Abb. 4. 7:	Anstieg der Lösungsmittelradikalkonzentration bei andauernder Bestrahlung	91
Abb. 4. 8:	Abfall der Triplettkonzentration bei andauernder Bestrahlung	91
Abb. 4. 9:	Radikalbildungsrate in Abhängigkeit von der Triplettkonzentration	92

Abb. 4. 10:	Linearisierte An- und Abklingkurven	96
Abb. 4. 11:	Möglichkeiten zur Ausbildung von Chelatkomplexen	102
Abb. 4. 12:	Unterschied zwischen An- und Abklingkonstante in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration	103
Abb. 4. 13:	Radikalbildungsrate bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen	105
Abb. 4. 14:	Lumineszenzspektrum von 2, 8-DAP vor der Bestrahlung	107
Abb. 4. 15:	Lumineszenzspektrum von 2, 8-DAP nach der Bestrahlung	107
Abb. 4. 16:	Lumineszenzspektrum von 2, 8-DAP nach der Bestrahlung - Fluoreszenzanteil -	108
Abb. 4. 17:	Lumineszenzspektrum von 2, 8-DAP nach der Bestrahlung - Phosphoreszenzanteil -	108
Abb. 4. 18:	Lumineszenzspektrum von 1, 6-DAP nach der Bestrahlung	109
Abb. 4. 19:	Lumineszenzspektrum von 1, 6-DAP nach der Bestrahlung - Fluoreszenzanteil -	109

6. 4 Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1. 1:	Untersuchte Verbindungen	8
Tab. 2. 1:	Nullfeldaufspaltungsparameter einiger Aromaten	20
Tab. 2. 2:	Stationäre Resonanzfelder, Bezeichnung	26
Tab. 2. 3:	Gemessene stationäre Resonanzfelder	40
Tab. 2. 4:	Nullfeldaufspaltungsparameter	41
Tab. 3. 1:	Desaktivierungskonstanten des T ₁ -Niveaus	72
Tab. 4. 1:	Triplet- und Radikalkonzentrationen vor und nach der Bestrahlung - k _s	89
Tab. 4. 2:	Geschwindigkeitskonstante k _b	92
Tab. 4. 3:	An- und Abklingkonstante der Tripletpopulation - Einfluß der Entvölkerung des Grundzustands	95
Tab. 4. 4:	Tripletan- und -abklingkonstanten bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen	104
Tab. 4. 5:	Lage der durch Bestrahlung entstandenen Bande	106

LEBENS LAUF

Ich wurde am 25. Februar 1952 in Solingen geboren. Meine Eltern sind der Kaufmann Rudolf Schaaf und seine Frau Erika geb. Hesse.

Nach dem Besuch der Volksschule wechselte ich 1962 auf das Gymnasium Schwertstraße in Solingen. Im Juni 1970 erhielt ich das Reifezeugnis des mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweiges der Schule.

Zum Wintersemester desselben Jahres begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Düsseldorf, wo ich im Mai 1973 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ablegte.

Im Juli 1975 bestand ich den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Nach Abschluß meiner Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. H. -H. Perkampus am Institut für Physikalische Chemie erhielt ich im April 1976 das Diplom.

Mit den Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation begann ich im Juni 1976.

FOTODRUCK J. MAINZ – Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen